

ANDRÉIA CRISTINA TAVARES

**EFEITO DO ENVELHECIMENTO ACELERADO
NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS
SUPERFICIAIS DO POLIETILENO**

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre em Ciências,
Programa de Pós-Graduação em Física, Setor
de Ciências Exatas da Universidade Federal do
Paraná.

Orientador: Dr. Carlos Maurício Lepienski

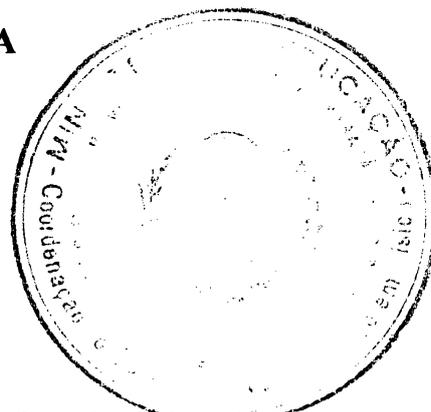
Co-orientadora: Dr.^a Leni Ackelrud

CURITIBA

2003

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

PARECER



Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Defesa de Dissertação de mestrado da estudante **Andréia Cristina Tavares** são de parecer favorável e consideram aprovada a redação final da Defesa de Tese cujo título é **Efeito do Envelhecimento Acelerado nas Propriedades Mecânicas Superficiais do Polietileno**.

Curitiba, 26 de fevereiro de 2003.

Banca Examinadora

Assinatura

Prof. CARLOS MAURÍCIO LEPIENSKI
(Orientador/Presidente) (UFPR)

Carlos Maurício Lepi.

Prof. CARLOS EUGÊNIO FOERSTER
(UEPG)

Carlos Eugênio Foerster

Prof. ELIDIANE RANGEL
(UNESP)

Elidiane Rangel

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Irineu Mazzaro e MSc Marcelo Hönnicke (Grupo de Ótica de Raios-X e Instrumentação - DEFIS/UFPR), pelos difratogramas de raios-X.

Ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – pela concessão da bolsa de estudos.

À Joseane Gulmine pelo fornecimento das amostras e esclarecimentos

À aluna de iniciação científica Adriane Beatriz Schelin pela cooperação neste trabalho.

Ao meu filho Demian pela paciência.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	3
2. POLÍMEROS	5
2.1. Aplicação	5
2.2. Estrutura	6
2.2.1. Massa Molecular	10
2.2.2. Estrutura Molecular das Macromoléculas	12
2.2.3. Movimento Molecular e Temperatura de Transição Vítrea (Tg)	14
2.2.4. Estrutura Cristalina ^[1,7,9]	16
2.3. Efeito da Radiação - Envelhecimento	21
2.4. Polietileno	25
2.4.1. Polietileno de Baixa Densidade	28
2.4.2. Polietileno de Alta Densidade	28
2.4.3. Mecanismos de degradação do polietileno	29
3. PROPRIEDADES MECÂNICAS DE POLÍMEROS	33
3.1. Comportamento Viscoelástico ^[7]	35
3.2. Módulo de Elasticidade	36
3.3. Dureza	36
3.4. Viscoelasticidade – Modelos ^[11, 70]	37
3.5. A Técnica de Nanoindentação	40
3.5.1. Nanoindentador	41
3.5.2. Método de Oliver e Pharr: determinação da Dureza e do Módulo de Elasticidade	41
3.5.3. Ensaio de Fluência	43
3.5.4. Nanoindentação em Polímeros	46
3.6. Desenvolvimento de um método para determinação dos parâmetros viscoelásticos de polímeros medidos por nanoindentação com ponta plana.	51
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	58
4.1. Preparação das Amostras	58
4.2. Envelhecimento	59
4.3. Testes de Nanoindentação	61

4.3.1.	<i>Ensaio de Dureza e de Módulo de Elasticidade</i>	61
4.3.2.	<i>Ensaio de Fluência</i>	61
4.4.	<i>Difração de Raios X</i>	63
4.5.	<i>Microscopia de Infravermelho</i>	65
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
5.1.	<i>Validade do método de análise linear viscoelástica com cinco elementos</i>	67
5.2.	<i>Dureza e Módulo de Elasticidade</i>	69
5.2.1.	<i>PEBD</i>	69
5.2.2.	<i>PEAD</i>	75
5.3.	<i>Propriedades Viscoelásticas</i>	85
5.3.1.	<i>PEBD</i>	85
5.3.2.	<i>PEAD</i>	88
5.4.	<i>Difração de Raios X</i>	90
5.5.	<i>Relação de Propriedades Mecânicas com as Propriedades Química e Estrutural</i>	93
5.6.	<i>Comparação entre PEBD e PEAD</i>	94
6.	CONCLUSÕES	102
7.	SUGESTÕES FUTURAS	105
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106
9.	TRABALHOS PUBLICADOS E APRESENTADOS EM CONGRESSOS	112

LISTA DE FIGURAS E ILUSTRAÇÕES

<i>Figura 1: inter-relação entre os estados físicos dos polímeros. As flechas indicam as direções nas quais podem ocorrer mudanças de um estado a outro [7].</i>	9
<i>Figura 2: Distribuição de peso molecular.</i>	11
<i>Figura 3: Estruturas das cadeias poliméricas</i>	13
<i>Figura 4: Movimentos moleculares em polímeros. A esquerda tem-se a representação de vários tipos de movimentos moleculares e estruturais e a direita há um detalhe do movimento de haste de manivela ilustrado por um segmento de cadeia de polietileno.</i>	15
<i>Figura 5: Movimento de haste de manivela</i>	16
<i>Figura 6: Diagrama esquemático de um "kink jump"</i>	16
<i>Figura 7: Morfologia de um esferulito [9].</i>	17
<i>Figura 8: Estrutura cristalina do polietileno [9]</i>	19
<i>Figura 9: Difractograma de raios x de uma amostra de PEBD não envelhecida, obtida com Coka.</i>	20
<i>Figura 10: Espectros comparativos das diferentes radiações emitidas naturalmente e artificialmente, obtidos via internet no site da Atlas (www.atlas.com).</i>	24
<i>Figura 11: Micrografia ótica com luz polarizada dos esferulitos do polietileno [9].</i>	26
<i>Figura 12: Estrutura das cadeias de PELBD (a), PEBD (b), PEAD (c) e XLPE (d).</i>	27
<i>Figura 13: Diagrama esquemático de uma pequena cadeia de polietileno [9].</i>	27
<i>Figura 14: Mecanismo de deformação plástica de polímeros semicristalino. Tensão aplicada na direção vertical [9].</i>	34
<i>Figura 15: Curva tensão versus deformação com empescoçamento [9].</i>	35
<i>Figura 16: Modelos de viscoelasticidade. a) Modelo de Maxwell; b) modelo de Voigh-Kelvin; c) modelo de três elementos e d) modelo de quatro elementos.</i>	38
<i>Figura 17: Representação esquemática de uma indentação.</i>	42
<i>Figura 18: Ciclo de carregamento e descarregamento num ensaio de nanoindentação</i>	42

<i>Figura 19: Modelo de Maxwell</i>	44
<i>Figura 20: Modelo de Voight</i>	45
<i>Figura 21: Influência do tempo de retenção em carga máxima nas curvas carga versus penetração (a) e na profundidade atingida pela ponta (b) enquanto a carga era mantida constante em amostra de polipropileno [53]</i>	48
<i>Figura 22: Arredondamento na parte inicial da curva de descarregamento [58]</i>	50
<i>Figura 23: Modelo de Cinco elementos</i>	53
<i>Figura 24: Campo de tensão na superfície sob uma ponta plana.</i>	54
<i>Figura 25: Esquema ilustrativo do sistema de moldagem das amostras de polietilenos</i>	58
<i>Figura 26: Carga versus tempo para um ensaio de fluência do PEBD.</i>	62
<i>Figura 27: Representação esquemática do difratômetro utilizado na geometria de Bragg-Bretano. O cristal de grafite tem a função de monocromador.</i>	65
<i>Figura 28: Áreas do espectro utilizadas para avaliar o envelhecimento das amostras [6]</i>	66
<i>Figura 29: Representação esquemática do acessório de ATR utilizado para análise com infravermelho de várias camadas em diferentes profundidades das amostras. E1 e E2 são espelhos [6].</i>	66
<i>Figura 30: Ajuste do modelo com cinco elementos para dados obtidos num ensaio de fluência do PEBD não envelhecido, sendo indicados os valores das tensões médias sob o penetrador.</i>	69
<i>Figura 31: Curvas de carregamento para amostras de PEBD envelhecidas em câmara de QUV</i>	70
<i>Figura 32: Curvas de carregamento para amostras de PEBD envelhecidas em câmara de WOM</i>	70
<i>Figura 33: Módulo de elasticidade vs profundidade de penetração, do PEBD envelhecido em QUV.</i>	71
<i>Figura 34: Dureza vs profundidade de penetração do PEBD envelhecido em QUV....</i>	71

<i>Figura 35: Módulo de elasticidade versus profundidade de penetração do PEBD envelhecido em WOM</i>	72
<i>Figura 36: Dureza vs profundidade de penetração do PEBD envelhecido em WOM</i> ...	73
<i>Figura 37: Módulo de elasticidade vs tempo de envelhecimento do PEBD</i>	73
<i>Figura 38: Dureza vs tempo de envelhecimento do PEBD</i>	74
<i>Figura 39: Curvas de carregamento para amostras de PEAD envelhecidas em câmara de QUV</i>	75
<i>Figura 40: Curvas de carregamento para amostras de PEAD envelhecidas em câmara de WOM</i>	76
<i>Figura 41: Dureza em função da profundidade de penetração das amostras de PEAD envelhecidas em câmara de WOM</i>	76
<i>Figura 42: Módulo de elasticidade em função da profundidade de penetração das amostras de PEAD envelhecidas em câmara de WOM</i>	77
<i>Figura 43: Dureza em função da profundidade de penetração das amostras de PEAD envelhecidas em câmara de ultravioleta</i>	78
<i>Figura 44: Módulo de elasticidade em função da profundidade de penetração das amostras de PEAD envelhecidas em câmara de ultravioleta</i>	78
<i>Figura 45: Dureza pelo tempo de envelhecimento das amostras de PEAD para profundidade de aproximadamente 500 nm</i>	79
<i>Figura 46: Módulo de elasticidade pelo tempo de envelhecimento das amostras de PEAD para profundidade de aproximadamente 500 nm</i>	79
<i>Figura 47: Microscopia ótica de uma amostra de PEBD não envelhecida</i>	82
<i>Figura 48: Imagem obtida por microscopia ótica de uma amostra de PEAD não envelhecida</i>	82
<i>Figura 49: Micrografia da amostra de PEBD envelhecida por 800 horas em câmara de ultravioleta</i>	83
<i>Figura 50: Micrografia da amostra de PEBD envelhecida 1600 horas em câmara WOM</i>	83

<i>Figura 51: Micrografia da amostra de PEAD envelhecida 800 horas em câmara de ultravioleta</i>	<i>84</i>
<i>Figura 52: Viscosidade do amortecedor η_1 pelo tempo de envelhecimento das amostras de PEBD obtido pelo modelo com cinco elementos</i>	<i>86</i>
<i>Figura 53: Viscosidade do amortecedor η_2 em função do tempo de envelhecimento das amostras de PEBD</i>	<i>87</i>
<i>Figura 54: Módulo de elasticidade retardada, E_2, em função do tempo de envelhecimento para as amostras de PEBD</i>	<i>87</i>
<i>Figura 55: Viscosidade do amortecedor η_1 em função do tempo de envelhecimento das amostras de PEAD</i>	<i>88</i>
<i>Figura 56: Viscosidade do amortecedor 2 em função do tempo de envelhecimento das amostras de PEAD</i>	<i>89</i>
<i>Figura 57: Módulo de elasticidade retardada em função do tempo de envelhecimento das amostras de PEAD</i>	<i>90</i>
<i>Figura 58: Difractogramas de raios x das superfícies das amostras de polietileno.....</i>	<i>91</i>
<i>Figura 59: Perfil de oxidação do PEBD envelhecimento por WOM durante 400 horas, analisado por diferentes técnicas [6].....</i>	<i>93</i>
<i>Figura 60: Índice de carbonila versus tempo de envelhecimento das amostras de polietileno para uma profundidade de 600 nm.....</i>	<i>94</i>
<i>Figura 61: Dureza relativa das amostras de polietileno em função do tempo de envelhecimento. H_0 é a dureza das amostras não envelhecidas.</i>	<i>95</i>
<i>Figura 62: Módulo de elasticidade relativo as amostras não envelhecidas versus tempo de envelhecimento. E_0 é o módulo de elasticidade das amostras não envelhecidas.</i>	<i>96</i>
<i>Figura 63: Viscosidade relativa do amortecedor 1 em função do tempo de envelhecimento das amostras de polietileno. $\eta_{1,0}$ é a viscosidade das amostras não envelhecidas.....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 64: Viscosidade do amortecedor 2 relativa em função do tempo de</i>	

envelhecimento das amostras de polietileno. η_{2_0} é a viscosidade das amostras não envelhecidas..... 98

Figura 65: Elasticidade retardada E_2 relativa em função do tempo de envelhecimento das amostras de polietileno. E_{2_0} é o módulo de elasticidade das amostras não envelhecidas. 98

Figura 66: Diagrama dos efeitos do envelhecimento acelerado nas propriedades dos polietilenos..... 100

Figura 67: Diagrama do mecanismo de propagação de trincas nos polietilenos envelhecidos..... 101

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1: Comparação entre energias de dissociação de algumas ligações covalentes a 25° C, com os respectivos comprimentos de onda e freqüências associados a essas energias.....</i>	<i>22</i>
<i>Tabela 2: Características físicas dos polietilenos utilizados.</i>	<i>59</i>
<i>Tabela 3: Tempos utilizados no envelhecimento acelerado das amostras de polietileno</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 4: Grau de cristalinidade das amostras envelhecidas por 800 h em QUV em relação a não envelhecida</i>	<i>91</i>
<i>Tabela 5: Valores das propriedades nanomecânicas em função do tempo de envelhecimento das amostras de polietileno.</i>	<i>96</i>

RESUMO

As propriedades mecânicas superficiais do polietileno de baixa densidade e do polietileno de alta densidade submetidos ao envelhecimento acelerado em câmaras com lâmpada de ultravioleta e com lâmpada de xenônio foram determinadas através de técnica de nanoindentação. Os resultados mostraram que ocorre um aumento tanto na dureza quanto no módulo de elasticidade das amostras com o tempo de envelhecimento e que há uma diminuição com a profundidade. A variação da dureza e do módulo de elasticidade foi maior nas amostras de polietileno de baixa densidade devido a uma maior diminuição do volume livre. Nas amostras envelhecidas com lâmpada de ultravioleta foram observados os maiores efeitos do envelhecimento. Foi desenvolvido um método para a determinação dos parâmetros viscoelásticos de polímeros usando-se a técnica de nanoindentação com ponta plana. Mostrou-se que os polímeros apresentam um comportamento linear até tensões da ordem de um terço de sua dureza. A viscosidade apresentou uma maior aumento com o aumento do tempo de envelhecimento nas amostras de polietileno de alta densidade devido a reticulação mais efetiva nestas amostras. Para tempos de envelhecimento menores que 200 h as variações nas propriedades mecânicas superficiais foram pequenas e restritas a uma fina camada, com espessura menor que $1\mu\text{m}$ para ambos os tipos de envelhecimento. Foram correlacionadas as modificações nas propriedades nanomecânicas com os processos químicos correspondentes devido ao envelhecimento (perfil do índice de carbonila obtido por ATR-FTIR). Uma interpretação para as trincas superficiais das amostras de polietileno envelhecidas baseada em aumento diferencial do módulo de elasticidade em função da profundidade é apresentada.

ABSTRACT

The surface mechanical properties of polyethylene subjected to accelerated aging in UV and weatherometer chambers were determined by nanoindentation technique. It was observed that hardness and elastic modulus values present high values at surface and decrease from surface to bulk with the aging time. The variation of the hardness and the Young's modulus was higher on low-density polyethylene. It is supposed to be caused by the decrease of free volume. The UV radiation exerted in the QUV chamber more severe degradation effect than the weatherometer. A method was created for the determination of the polymers viscoelastic parameters by using flat-punch nanoindentation. It was found that the polymers present a linear behavior until mean stresses under the indenter of about one third of the hardness. The viscosity presented a high increase with a longer aging time on the high-density polyethylene. This effect is supposed to be caused a more efficient cross-linking process in this samples when compared with low-density polyethylene. For aging times of 200 h and lower the variations in surface mechanical properties are small and restricted to a thin layer, with thickness lower than 1 μm , for samples aged in both chambers. The modification in nanomechanical properties were correlated with the corresponding chemical processes due to aging, measured through the carbonyl index profile obtained from ATR-FTIR and crystalline phase from x-ray analysis. An interpretation for the surface cracking of aged polyethylene based in differential increases in elastic modulus at different levels is also discussed.

1. INTRODUÇÃO

Polímeros são materiais compostos por longas cadeias moleculares de átomos ligados covalentemente. Eles são formados à partir de um monômero e são compostos por uma grande quantidade de meros (unidade repetida). Seu comportamento mecânico é mais complexo do que o observado em metais e cerâmicas, mas seu processamento é mais fácil e mais barato. Como características gerais dos polímeros podemos citar que eles têm baixo valor de resistência mecânica e de módulo de elasticidade, seu uso é limitado a baixas temperaturas, além de serem maus condutores de calor e de eletricidade. Entretanto, polímeros são mais resistentes quimicamente que os metais sendo que a luz ultravioleta e os solventes causam sua degradação [1].

Caracterizar as propriedades mecânicas dos polímeros é fundamental tendo em vista que estão sendo cada vez mais usados no nosso dia-a-dia. Os polímeros possuem um comportamento viscoelástico, o que torna mais complexa a análise de suas propriedades mecânicas. Os mecanismos de deformação que agem sobre eles diferem dos que agem sobre outros materiais, sendo responsáveis por suas características de fluência. Como os polímeros são compostos por longas cadeias moleculares, a deformação que neles ocorre está diretamente relacionada com a forma, o tamanho e os graus de liberdade destas cadeias. Portanto, a análise destas deformações não é trivial.

Muitas vezes os polímeros são utilizados ao ar livre e esta exposição provoca sua degradação, com conseqüente aparecimento de trincas na superfície do material e mudanças em suas propriedades mecânicas e dielétricas. Com o intuito de se estudar estes efeitos, realiza-se o envelhecimento dos polímeros em câmaras de envelhecimento acelerado onde são simuladas as situações reais, acelerando-se o processo de degradação e assim obtendo-se um diagnóstico mais rápido [6]. Apesar do processo de degradação ocorrer da superfície para o interior dos polímeros, o estudo de

suas propriedades mecânicas geralmente é feito em nível macroscópico, não sendo encontrado na literatura dados sobre este estudo em nível de superfície.

Neste trabalho foi feita a caracterização das propriedades mecânicas dos polietilenos de baixa e de alta densidades submetidos a envelhecimento acelerado. Foram analisados, em particular a variação da dureza e do módulo de elasticidade ao longo da profundidade da amostra. Com a técnica de nanoindentação é possível avaliar a variação de dureza e de módulo de elasticidade com a profundidade de penetração do penetrador na superfície envelhecida. Os resultados das propriedades mecânicas foram relacionados com o processo de degradação correspondentes, numa tentativa de se fazer uma interpretação dos fenômenos que ocorreram no processo de envelhecimento destes polímeros.

Além disto, foi desenvolvido um novo modelo para análise do comportamento mecânico de polímeros quando submetidos a uma tensão constante. Através do ajuste dos dados experimentais a um modelo simples foram obtidos os parâmetros viscoelásticos como o módulo de elasticidade retardado, a viscosidade retardada e a viscosidade a longo tempo dos polietilenos envelhecidos.

A revisão bibliográfica é apresentada em duas partes. Primeiramente abordam-se aspectos dos polímeros, suas aplicações, estruturas e o envelhecimento. Depois se apresentam as propriedades mecânicas e as características específicas dos polímeros, tal como a viscoelasticidade. Apresentam-se também os modelos existentes na literatura para descrever o comportamento viscoelástico dos polímeros e o método por nós desenvolvido. Em seguida tem-se a descrição do material utilizado, como foi fabricado e envelhecido, além de uma apresentação da técnica de nanoindentação e dos ensaios com ela realizados. No quinto capítulo apresentam-se os resultados obtidos e suas discussões, com uma comparação entre os dois tipos de polietileno, o PEBD e o PEAD. No último capítulo há a conclusão do trabalho, com as interligações entre as propriedades mecânicas, químicas e estruturais.

2. POLÍMEROS

2.1. Aplicação

As aplicações dos polímeros são as mais diversas, fazendo parte de nosso cotidiano. Existe no mercado uma grande variedade de tipos de polímeros, derivados de diferentes compostos químicos. Cada polímero é mais indicado para uma ou mais aplicações dependendo de suas propriedades físicas, mecânicas, elétricas, óticas, etc. Os tipos de polímeros mais consumidos atualmente são polietilenos, polipropilenos, poliestirenos, poliésteres e poliuretanos que devido a sua grande produção e utilização são chamados de polímeros *commodities*. Outras classes de polímeros, como os poliacrilatos, policarbonatos e fluorpolímeros tem tido uso crescente. Vários outros são fabricados em menor escala por terem uma aplicação muito específica ou devido ao seu custo ainda ser alto.

Devido a sua versatilidade, os polímeros estão sendo cada vez mais utilizados em diversas áreas. Atualmente, eles podem substituir com eficiência vários outros materiais de engenharia, além de melhorarem as propriedades mecânicas superficiais e resistência a agentes químicos de diversos materiais existentes no mercado [2].

Polímeros também estão sendo cada vez mais usados na indústria automobilística, pois são menos sujeitos a corrosão e são mais leves que os metais. Para a utilização industrial destes materiais, muitas vezes eles são modificados com aditivos químicos para aumentar sua resistência a oxidação e a luz ultravioleta [3]

Os polímeros também são amplamente usados para proteção dos cultivos na agricultura (estufas, etc). Estes filmes poliméricos são os mais

difundidos materiais para revestimentos em uso para proteção dos cultivos [4].

Há estudos da NASA sobre a possibilidade de uso de matrizes poliméricas, devido a sua relação peso/resistência e por serem facilmente moldadas, em estruturas primárias e secundárias de aviões de transporte civil de alta velocidade (HSCT, em inglês). Um dos problemas é o fato das propriedades de resistência e de rigidez destes materiais mudarem muito com o passar do tempo, principalmente quando submetidos à altas temperaturas, como as alcançadas por estes aviões durante os vôos em velocidade de Mach 2 [5].

Os polímeros, devido às suas ótimas propriedades dielétricas, ao baixo custo e ao fácil processamento, começaram a ser utilizados na década de 50 no recobrimento dos cabos de baixa tensão (5kV). O PVC (policloreto de vinila) foi o primeiro a ser utilizado seguido pelo polietileno de baixa densidade (PEBD) que apresentou um excelente desempenho como isolante, mas apresentava uma rápida degradação. Na década seguinte surgiram o polietileno de alta densidade (PEAD) e o polietileno reticulado (XLPE) que apresentaram melhores características de resistência térmica, mecânica e elétrica que o PEBD [6].

2.2. Estrutura

As forças intermoleculares conhecidas como forças de van der Waals têm origem eletrônica e surgem de uma atração eletrostática entre nuvens de elétrons e núcleos atômicos. São fracas, se comparadas às ligações covalentes ou iônicas, mas forte o suficiente para sustentar uma lagartixa no teto da sala [7,49].

Forças de dipolo: as moléculas de alguns materiais, embora eletricamente neutras, podem possuir um dipolo elétrico permanente. Devido a alguma distorção na distribuição da carga elétrica, um lado da molécula é ligeiramente mais "positivo" e o outro é ligeiramente mais "negativo". A

tendência é destas moléculas se alinharem, e interagirem umas com as outras, por atração eletrostática entre os dipolos opostos. Esta interação é chamada de dipolo-dipolo. Moléculas assimétricas nas quais os centros de suas cargas negativas e positivas não coincidem são chamadas de moléculas polares e possuem um momento de dipolo. Para grandes distâncias, a molécula age tal qual um sistema eletricamente neutro, mas para distâncias moleculares a separação de carga fica significativa e leva a uma força intermolecular de atração. A magnitude da energia de interação depende do alinhamento mútuo dos dipolos. Considerando que o aumento da agitação térmica diminui a orientação molecular, então a força do dipolo é fortemente dependente da temperatura [7,49].

Forças de indução: a presença de moléculas que têm dipolos permanentes pode distorcer a distribuição de carga elétrica em outras moléculas vizinhas, mesmo as que não possuem dipolos (apolares), através de uma polarização induzida. Esta interação é chamada de dipolo-dipolo induzido. A molécula polar também influencia as moléculas vizinhas que não possuem dipolo permanente. O campo elétrico associado a um dipolo causa um pequeno deslocamento dos elétrons e núcleos das moléculas vizinhas, o que causa o aparecimento de dipolos induzidos. A força intermolecular entre os dipolos induzidos e permanentes é chamada de força de indução. A facilidade com a qual os elétrons e núcleos se deslocam é chamada polarização da molécula. A energia da força de indução é sempre menor que as demais e independe da temperatura [7].

Forças de Dispersão: mesmo em moléculas que não possuem momento de dipolo permanente (exemplo, no gás nobre neônio, no líquido orgânico benzeno ou no polietileno) existe uma força de atração (do contrário nem o benzeno ou neônio poderiam ser liquefeitos). A natureza destas forças requer a mecânica quântica para sua correta descrição, mas foi primeiramente reconhecida pelo físico polonês Fritz London, que as relacionou com o movimento eletrônico nas moléculas. London sugeriu que, em um determinado

instante, o centro de carga negativa dos elétrons e de carga positiva do núcleo atômico poderia não coincidir. Esta flutuação eletrônica poderia transformar as moléculas apolares, tal como o benzeno, em dipolos tempo-dependentes, mesmo que, após um certo intervalo de tempo, a polarização média seja zero. Estes dipolos instantâneos não podem orientar-se para um alinhamento de suas moléculas, mas eles podem induzir a polarização das moléculas adjacentes, resultando em forças atrativas. Estas forças são conhecidas como forças de dispersão (ou forças de London), e estão presentes em todas as moléculas apolares (por exemplo, o polietileno) e, algumas vezes, mesmo entre moléculas polares. A existência de forças intermoleculares em material não polar sugere a presença de um terceiro tipo de força intermolecular. Todas as moléculas apolares têm um momento de dipolo que varia com o tempo, mas na média temporal o momento de dipolo é nulo. Flutuações levam a uma perturbação da nuvem eletrônica dos átomos vizinhos e fornecem uma força atrativa chamada força de dispersão. Esta força está presente em todas as moléculas, é a única que existe em materiais apolares e independe da temperatura [7].

Ponte de Hidrogênio: Há um tipo de interação, que ocorre, por exemplo, na água, na qual os hidrogênios ligados ao oxigênio é que formam o lado "positivo" do dipolo permanente desta molécula. O átomo de hidrogênio é formado por apenas um próton e um elétron. Como o elétron é fortemente atraído pelo oxigênio, na água, este próton encontra-se desprotegido. A água possui, então, um dipolo bastante forte, com uma das cargas (positiva) bastante localizada. Este próton pode interagir com as regiões negativas (o oxigênio) de outras moléculas de água, resultando em uma forte rede de ligações intermoleculares. Esta interação é chamada de ponte de hidrogênio, e ocorre entre átomos de hidrogênio ligados a elementos como o oxigênio, flúor ou nitrogênio, com átomos de O, N ou F de outras moléculas. Esta interação é a mais intensa de todas as forças intermoleculares. A ligação na qual os átomos de hidrogênios se associam com outros átomos é particularmente

importante em muitos polímeros, incluindo proteínas, e é essencial aos processos de vida. Desde que os conceitos clássicos das ligações químicas permitem ao hidrogênio formar somente uma ligação covalente, as ligações com o hidrogênio podem ser consideradas eletrostáticas ou iônicas em essência. Contudo, este modelo não explica todas as propriedades das ligações do hidrogênio. A ponte de hidrogênio ocorre entre dois grupos funcionais numa mesma ou em diferentes moléculas. O hidrogênio usualmente está ligado a um grupo ácido, tipicamente uma hidroxila, carboxila ou amida. O outro grupo deverá ser básico, usualmente oxigênio como em carbonilas, éteres ou hidroxilas, e nitrogênio como em amidas e aminas [7].

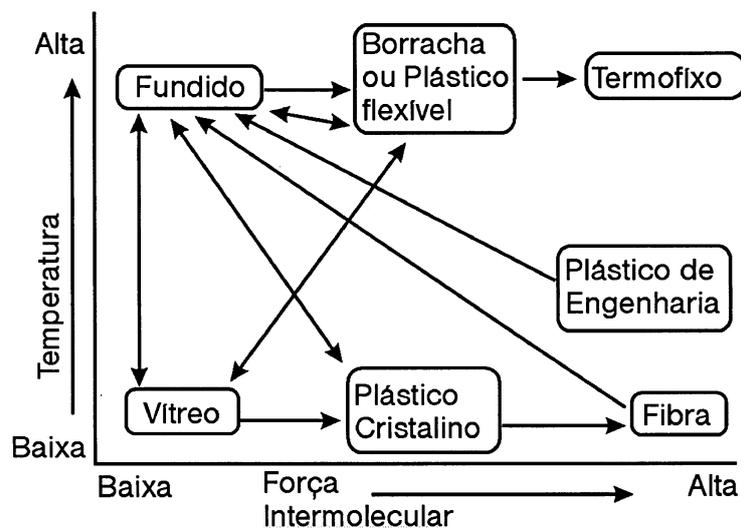


Figura 1: inter-relação entre os estados físicos dos polímeros. As flechas indicam as direções nas quais podem ocorrer mudanças de um estado a outro [7].

São as forças intermoleculares que restringem os movimentos moleculares os quais são os maiores determinantes da natureza dos polímeros, como pode ser visto na Figura 1. Se estas forças são pequenas e a energia coesiva é baixa, as moléculas terão cadeias relativamente flexíveis, elas concordam prontamente com a tensão aplicada e tem propriedades normalmente associadas com as dos elastômeros. Alta densidade de energia coesiva acompanhada, em alguns casos, por grupos laterais proporcionando cadeias resistentes são característicos dos polímeros plásticos. Se a força

coesiva é alta, o material exibe um alto valor de dureza, grande resistência e boas propriedades típicas de fibras, especialmente quando a simetria molecular é favorável a cristalização [7].

Polímeros são materiais viscoelásticos compostos por longas cadeias unidas entre si por forças intermoleculares. Eles podem ter propriedades de líquido viscoso, de borracha elástica ou de substância vítrea, dependendo da temperatura. Por exemplo: um mesmo polímero pode ser vítreo em baixas temperaturas, elastomérico em temperaturas intermediárias e líquido viscoso em temperaturas mais altas. Esta propriedade única dos polímeros é atribuída a sua estrutura composta por longas cadeias. A flexibilidade e a interação entre as cadeias moleculares são responsáveis por suas propriedades mecânicas [8].

Polímeros cristalinos com alto peso molecular são materiais mais duros, pois a região de cristalinidade linear proporciona uma alta resistência à deformação. A elasticidade depende da habilidade dos segmentos de cadeias desorientados se esticarem quando uma tensão é aplicada [8].

2.2.1. Massa Molecular

Durante o processo de polimerização, o comprimento das cadeias poliméricas é determinado por eventos randômicos. Assim, os polímeros resultantes contêm moléculas com muitos comprimentos diferentes. Para alguns tipos de polimerização, a distribuição de peso molecular pode ser calculada estatisticamente [7, 9].

Como uma cadeia de polímero é formada pela adição de uma grande quantidade de monômeros, durante a polimerização cadeias com diferentes comprimentos serão formadas, e, portanto, uma distribuição de comprimentos de cadeia será obtida, como a observada na Figura 2. Conseqüentemente, uma distribuição de pesos moleculares também existirá, não sendo possível obter um valor único e definido para o peso molecular do polímero. Desta forma

este deve ser calculado considerando-se uma média dos pesos moleculares da distribuição [7,9].

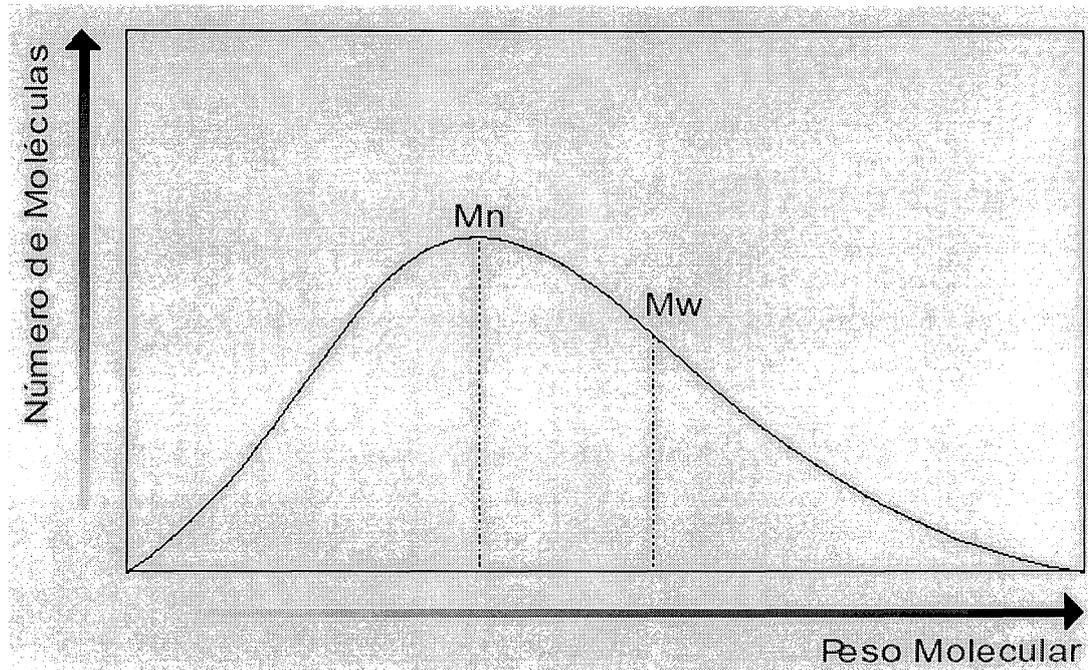


Figura 2: Distribuição de peso molecular.

Massa molecular é uma medida do comprimento médio das cadeias [7].
Os tipos de massas moleculares medidos são:

- M_n : massa molecular média em número. Tipicamente maior que 40.000 em polímeros e é definida por:

$$M_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} \quad (1)$$

- M_w : massa molecular média em peso, tipicamente da ordem de 100.000 e é definida por:

$$M_w = \frac{\sum (N_i M_i) M_i}{\sum N_i M_i} \quad (2)$$

onde N_i é o número de moléculas de massa molecular M_i e a somatória inclui todas as massas moleculares.

Sempre o valor de M_n é menor que o de M_w . A razão entre a massa molecular média em número e a massa molecular média em peso fornecem a largura da curva de distribuição. Quanto maior o peso molecular de um polímero, maior será sua viscosidade. As propriedades mecânicas e o comportamento do polímero são fortemente dependentes do tamanho médio e da distribuição de comprimentos de suas cadeias. Embora a estrutura química do polímero seja igual, pesos moleculares diferentes podem mudar fortemente suas propriedades (propriedades físicas, mecânicas, térmicas, reológicas, de processamento), e por esta razão, os polímeros são caracterizados principalmente por seu peso molecular.

Massa molecular numérica é a expressão do tamanho médio das cadeias que formam o polímero. Tanto o peso molecular quanto a distribuição de pesos moleculares são determinadas pelas condições operacionais da reação, sendo que diferentes condições operacionais produzirão polímeros com pesos moleculares médio diferentes. Devido à grande competição industrial, são de extrema importância a possibilidade de poder controlar o peso molecular do polímero durante sua produção e o entendimento de como o peso molecular influencia as propriedades finais do polímero.

2.2.2. Estrutura Molecular das Macromoléculas

Os tipos de estruturas moleculares encontradas em polímeros podem ser vistas na Figura 3 e são [1]:

- linear: nos polímeros lineares, cada monômero é ligado covalentemente somente a outros dois monômeros, existindo a possibilidade

de ramificações pequenas que são parte da estrutura do próprio monômero.

- ramificada: nos polímeros ramificados, um monômero pode se ligar a mais de dois outros monômeros, sendo que as ramificações não fazem parte da estrutura do próprio monômero. Devem ser diferenciados de certos casos de monômeros, que não possuem uma estrutura linear, onde há uma “ramificação” intrínseca ao próprio monômero.

- com ligações cruzadas: nos polímeros reticulados (*crosslinked*), as ramificações se interconectam formando um polímero com peso molecular infinito. Um polímero é considerado de peso molecular infinito quando seu valor é maior do que o peso molecular que os equipamentos de análise conseguem medir. As ligações cruzadas fazem com que o deslizamento das moléculas se torne difícil resultando em polímeros com alta resistência mecânica e rígidos.

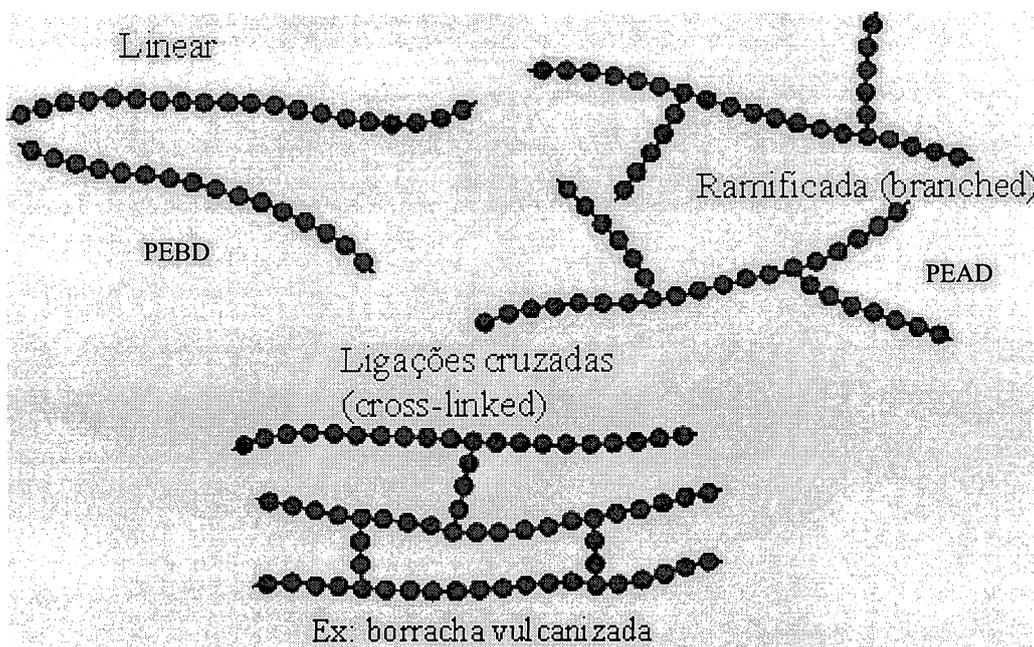


Figura 3: Estruturas das cadeias poliméricas

2.2.3. Movimento Molecular e Temperatura de Transição Vítreia (T_g)

Para baixas temperaturas, outras transições, além da que envolve o

movimento de longos segmentos das cadeias poliméricas, podem ocorrer, produzidos pelo movimento de pequenos segmentos da cadeia principal ou das cadeias laterais. Ainda que algumas características do estado vítreo, tais como fragilidade, possam ocasionalmente ocorrer somente abaixo da menor temperatura de transição, é proposto que a transição com maior temperatura seja chamada de Tg. Alternativamente, as transições podem ser denotadas por α , β , γ , etc., em ordem descendente de temperatura [7].

Transições devido ao movimento de pequenos segmentos da cadeia principal ocorrem, sobretudo em polímeros semicristalinos tais como o polietileno, polipropileno e politetrafluoretileno. Tais polímeros também exibem tipicamente uma transição α [7].

No estado vítreo, movimentos moleculares de grande escala não ocorrem. Átomos e pequenos grupos de átomos movem-se contra as limitações locais das forças de ligação secundárias, tais como vibração dos átomos em torno de sua posição de equilíbrio. A transição vítrea corresponde ao início do movimento semelhante ao de um líquido com segmentos moleculares muito longos, característicos do estado elastomérico. Este movimento requer mais volume livre que os movimentos de curto alcance dos átomos no estado vítreo. O aumento do volume livre relativo, devido ao aumento da temperatura para valores acima da Tg, leva a um aumento no coeficiente de expansão volumétrica observado nesta região [7].

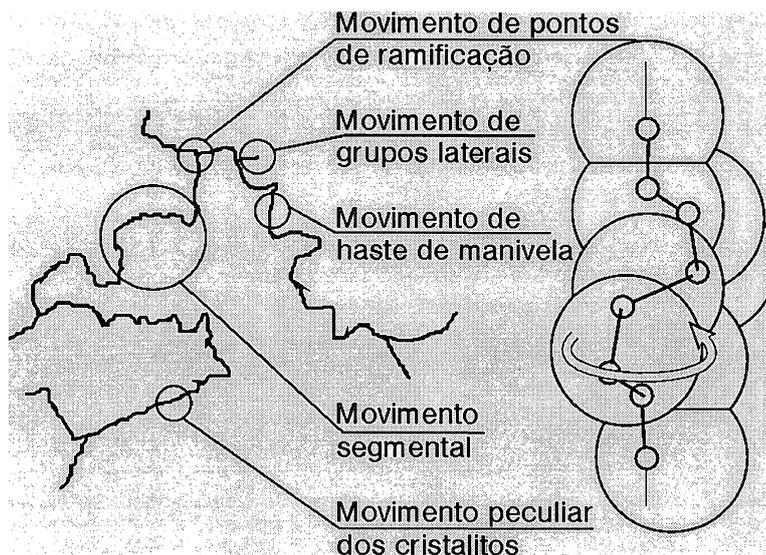


Figura 4: Movimentos moleculares em polímeros. A esquerda tem-se a representação de vários tipos de movimentos moleculares e estruturais e a direita há um detalhe do movimento de haste de manivela ilustrado por um segmento de cadeia de polietileno.

As longas cadeias poliméricas resistem a mudanças nos ângulos ao longo de sua “espinha dorsal” e de separação dos átomos individuais. A temperatura é um fator muito importante quando se pensa em mobilidade molecular de polímeros. Próximo ao zero absoluto, o polímero terá muito pouca energia térmica e suas cadeias moleculares estarão praticamente paradas. Na Figura 4 podem ser vistos os movimentos moleculares tais como movimento dos pontos de ramificação, rotação de grupos laterais, movimento de “haste de manivela” (crankshafts), movimento de um segmento e movimento de uma estrutura cristalina, que requerem uma determinada temperatura para sua ativação. Com o aumento da temperatura, a energia térmica adquirida é partilhada entre todos os modos possíveis de movimentos moleculares. A rotação em torno de uma ligação C-C requer pouca energia e é consistente com o conceito de que a ativação de volume livre requer pouca energia. No movimento de “haste de manivela”, mostrado esquematicamente na Figura 5, as ligações 1 e 7 permanecem colineares, enquanto os grupos entre elas se movem como “haste de manivela”. Este é um movimento local de um segmento de uma cadeia principal [8].

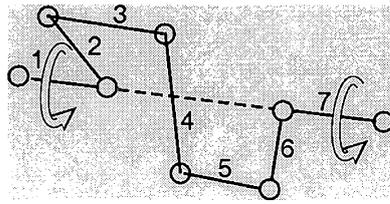


Figura 5: Movimento de haste de manivela

Uma ligação C-C tem geralmente um potencial rotacional. Um “kink jump” (salto da dobra) tem sido sugerido como sendo o responsável pela relaxação molecular em baixas temperaturas (vide Figura 6). Neste modelo, duas posições de esquerda são trocadas. A energia potencial para uma mudança é de 0,12 eV/ ligação para o polietileno, e duas vezes esta energia (0,24 eV/ ligação) é requerida para um “kink jump” [8].

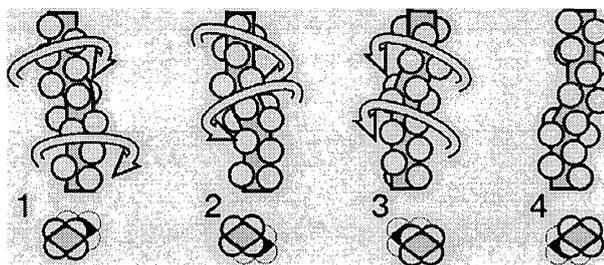


Figura 6: Diagrama esquemático de um “kink jump”

A temperatura de transição vítrea (T_g) é uma característica de polímeros amorfos. Seu valor depende do material e do ensaio realizado para sua determinação. Como é um movimento de longo alcance da cadeia principal, quanto maior o valor da força intermolecular, maior será o valor da T_g do polímero. As ramificações do PEBD aumentam o volume livre e, portanto abaixam sua T_g . Um polímero que tem cadeias mais flexíveis possui um valor baixo de temperatura de transição vítrea [1,9].

2.2.4. Estrutura Cristalina ^[1,7,9]

Quanto à cristalinidade, pode-se classificar os polímeros como amorfos e semicristalinos. No caso dos polímeros amorfos as cadeias estão em estado

desorganizado, arranjadas em espirais randômicas, sem ponto de fusão definido [7] mas com temperatura de transição vítrea bem definida. Os semicristalinos, que são compostos por cristais organizados em lamelas que se unem formando os esferulitos (ver Figura 7), possuem um grau de cristalinidade alto e apresentam um ponto de fusão definido.

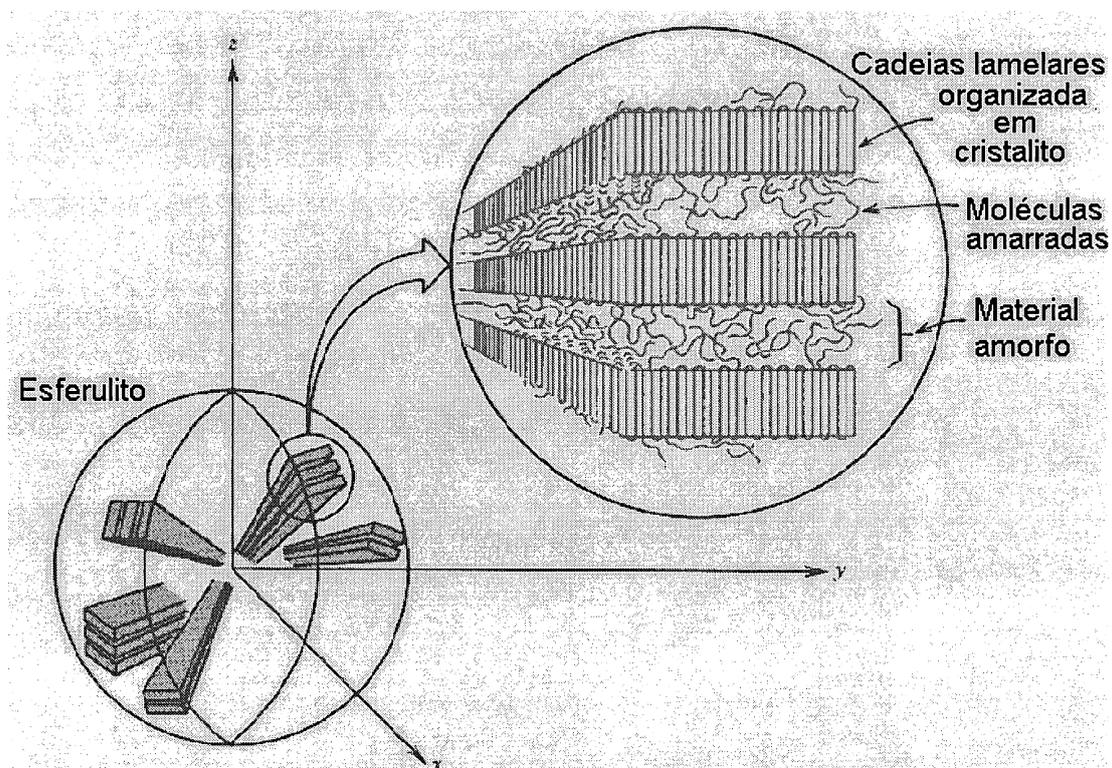


Figura 7: Morfologia de um esferulito [9]

As cadeias lineares cristalizam mais facilmente que as ramificadas. Assim, o PEAD, que é linear, pode se cristalizar em até 95% e o PEBD, que é ramificado, pode se cristalizar até 65%. A cristalinidade aumenta a rigidez e a resistência do polímero e os cristais poliméricos são altamente anisotrópicos, isto é, possuem pouca simetria cristalina [7]. Nos polímeros cristalinos, as cadeias estão em estado ordenado, existindo uma forma definida. Eles possuem um ponto de fusão bem definido.

Os polímeros não são nem totalmente amorfos, nem totalmente

cristalinos, se apresentando num estado intermediário. Este estado é definido pelo grau de cristalinidade do polímero. Quanto maior o grau de cristalinidade, maior é a organização de suas cadeias. O conhecimento do grau de cristalinidade é importante, pois facilita na seleção do material a ser usado em diferentes aplicações.

O principal fator que influencia na probabilidade de um polímero exibir uma estrutura cristalina é a natureza química de suas cadeias. As cadeias de baixo peso molecular favorecem uma maior cristalinidade. Os polímeros capazes de formar ligações intermoleculares distribuídas ao longo da cadeia favorecem um maior grau de cristalinidade. E os homopolímeros (que são formados por apenas um tipo de monômero) possuem maiores condições de formar uma estrutura mais cristalina do que copolímeros randômicos (formados por dois ou mais monômeros diferentes distribuídos de forma randômica). Isto porque os copolímeros possuem uma distribuição não uniforme de forças intermoleculares [1,7,9].

Polímeros de monômeros contendo grandes grupos laterais ou ramificações tem menor grau de cristalinidade, pois o maior empacotamento das cadeias é inibido. Não esquecendo também que a pressão e a temperatura podem influenciar na cristalinidade. Este é o caso do polietileno de baixa densidade (PEBD) [1,7,9].

Após a moldagem do polímero, sua cristalinidade ainda pode ser modificada através de tratamento térmico, no qual, através do aquecimento, as cadeias podem se movimentar mais livremente formando estruturas cristalinas (cristalitos) adicionais.

A estrutura cristalina do polietileno foi primeiramente obtida por Bunn [10] em 1939. (ver Figura 8).

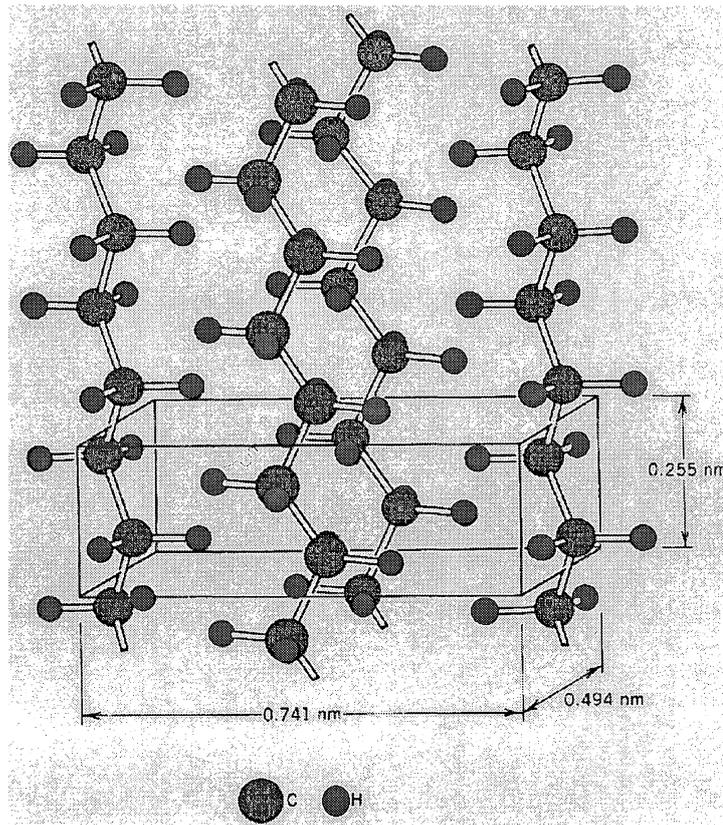


Figura 8: Estrutura cristalina do polietileno [9]

Uma das técnicas para se obter o grau de cristalinidade de polímeros é baseada na difração de raios x. Nestes difratogramas (Figura 9) pode-se observar, além dos picos cristalinos, um espalhamento difuso que é atribuído a região amorfa do material. O grau de cristalinidade do polímero pode ser então obtido da relação entre as intensidades dos picos cristalinos e da região amorfa usando-se a equação 3 [11].

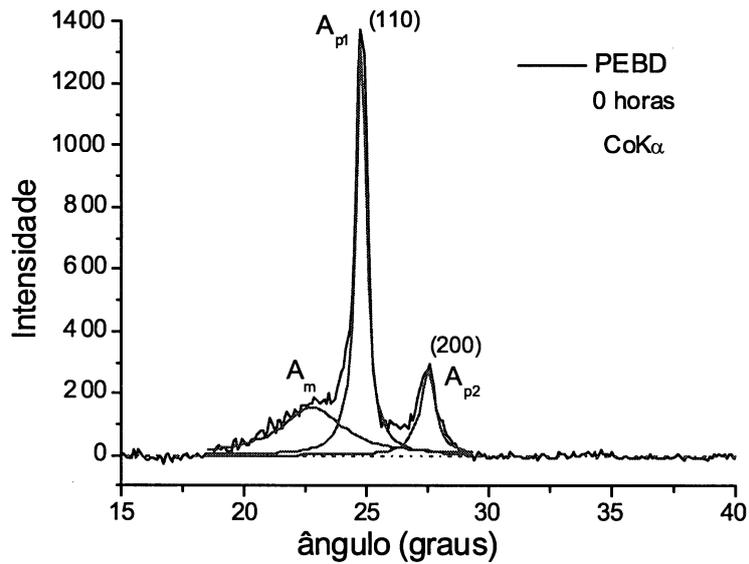


Figura 9: Difratograma de raios x de uma amostra de PEBD não envelhecida, obtida com $\text{CoK}\alpha$.

$$\%_{\text{crist}} = \frac{A_{p1} + A_{p2}}{A_{p1} + A_{p2} + A_m} \times 100 \quad (3)$$

onde A_{p1} é a área do primeiro pico cristalino, A_{p2} é a área do segundo pico cristalino e A_m é a área que corresponde a região amorfa.

O grau de cristalinidade é inversamente proporcional a quantidade de cadeias ramificadas presentes no polímero. O PEBD apresenta uma cristalinidade em torno de 30 a 40%. Isto se deve ao fato de que as ramificações das cadeias impedem uma maior aproximação entre elas, diminuindo o empacotamento. Como consequência, reduz-se a possibilidade de maior ordenamento das cadeias que é o fator responsável pela formação das regiões cristalinas. Sua estrutura cristalina típica é a ortorrômbica com os seguintes parâmetros de rede: $a = 0,846 \text{ nm}$, $b = 0,488 \text{ nm}$ e $c = 0,245 \text{ nm}$ [6]. O aumento da cristalinidade resulta num aumento da dureza, da resistência à tração, da resistência química e da resistência ao calor, e a uma diminuição da resistência ao impacto e da resistência ao risco.

A estrutura cristalina típica do polietileno de alta densidade (PEAD) é a ortorrômbica com os seguintes parâmetros de rede: $a = 0,740$ nm, $b = 0,493$ nm e $c = 0,253$ nm [11]. Seu padrão de difração de raios-x com a radiação K_{α} do cobre (comprimento de onda de $1,54056$ Å) mostra dois picos referentes aos planos (110) e (200) em 2θ igual a $21,6^{\circ}$ e $24,0^{\circ}$, respectivamente, e uma banda amorfa com um máximo em $19,5^{\circ}$ [12, 13]. No PEBD, os picos cristalinos apresentam difração em ângulos muito próximos aos do PEAD.

2.3. Efeito da Radiação - Envelhecimento

Polímeros são sensíveis a vários tipos de radiação tais como ultravioleta e raios gama, feixes de elétrons e de nêutrons, íons, e outros [2,15,47,56]. Estes tratamentos normalmente produzem modificações mais acentuadas na superfície que no interior do polímero. No entanto, podem ter uma grande influência no desempenho global destes materiais, dependendo das condições de suas aplicações. Outro processo que promove alterações nas propriedades superficiais de polímeros é a exposição ao ar livre. Devido às implicações práticas deste fenômeno, desenvolveu-se em laboratórios, simuladores de envelhecimento em tais ambientes. Nestes estudos, induz-se por meios diversos o envelhecimento acelerado do material.

O envelhecimento acelerado fornece uma idéia aproximada do comportamento do material estudado simulando as condições ambientais às quais o polímero estaria sujeito (radiação ultravioleta para simular a luz do sol, vaporização de água para se simular chuva e umidade, etc).

Como as ligações covalentes simples necessitam de energia entre 146 e 397 kJ/mol para serem rompidas, que correspondem à frequência entre $3,66 \times 10^{14}$ a $10,00 \times 10^{14}$ Hz, então, a radiação ultravioleta do Sol possui energia suficiente para quebrar as ligações covalentes simples dos polímeros como pode ser visto na tabela 1 [14].

Tabela 1: Comparação entre energias de dissociação de algumas ligações covalentes a 25° C, com os respectivos comprimentos de onda e freqüências associados a essas energias.

Ligação	Energia (kJ/mol)	Energia (eV/ ligação)	λ (nm)	ν (10^{14} Hz)
O—O	146	1,51	820	3,659
C—C	347	3,60	345	8,696
C—O	368	3,82	325	9,231
C—H	397	4,12	300	10,000
C = C	610 - 630	6,33 – 6,53	195 - 189	15,385 – 15,873
C = O	724 - 757	7,51 – 7,85	165 - 157	18,182 – 19,108

Fonte: [14]

Os processos de degradação relacionados com a oxidação dos polímeros podem ser:

- degradação oxidativa, que ocorre quando o oxigênio do ambiente reage lentamente com o polímero formando radicais livres. No caso do polietileno, o oxigênio reage com a ligação C=C que eventualmente se forma durante a polimerização.
- foto-oxidação que ocorre quando a oxidação é catalisada pela luz.
- oxidação térmica: quando o processo ocorre somente devido ao aumento da temperatura [6].

Nos dispositivos de envelhecimento acelerado em laboratório procura-se simular situações reais, acelerando o processo de degradação para diminuir o tempo gasto em processos naturais, obtendo um diagnóstico mais rápido. Os processos ocorridos nestas câmaras levam aos mesmos resultados encontrados na exposição natural, levando um tempo de 5 a 10 vezes menor do que levaria num processo natural. Resultados reproduzíveis são encontrados controlando-se alguns parâmetros importantes tais como a intensidade e o tipo de radiação aplicada, a umidade e o aquecimento dentro das câmaras [27].

De acordo com o tipo de lâmpada que se utiliza nos processos de envelhecimento acelerado, serão obtidas diferenças na irradiância e comprimento de onda da luz que atinge as amostras. As lâmpadas do tipo arco-xenônio são as que possuem o espectro mais próximo do da luz solar. Já as lâmpadas fluorescentes de UV-B favorecem o estudo da degradação por radiação ultravioleta dos polímeros. É importante salientar que tais lâmpadas têm um tempo de vida útil, e com o desgaste de seus filamentos com o uso, sua irradiância decai, proporcionando resultados que normalmente não serão completamente reprodutíveis [6].

A seguir, observa-se na Figura 10 o espectro de energia (W/m^2) das radiações emitidas pela luz solar, em comparação com as emitidas pelas câmaras de envelhecimento artificial, ilustrando as diferenças energéticas que ocorrem nos processos acelerados. O espectro da luz solar é visualizado em cor laranja. O espectro em verde pertence é a radiação emitida pela lâmpada de xenônio do equipamento "*Weather Ometer*" (WOM), utilizado neste trabalho. O espectro em violeta corresponde à radiação da câmara de envelhecimento com radiação ultravioleta (QUV) que opera com lâmpada fluorescente UV-B, também utilizada neste trabalho. Esta radiação tem maior intensidade em comprimentos de onda menores que 350 nm.

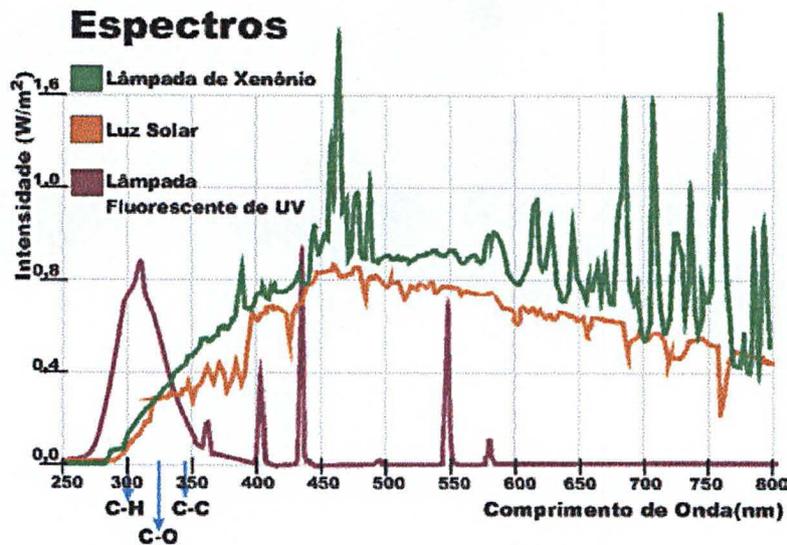


Figura 10: Espectros comparativos das diferentes radiações emitidas naturalmente e artificialmente, obtidos via internet no site da Atlas (www.atlas.com).

Somente 6% da radiação solar é composta por comprimentos de onda abaixo de 400 nm, isto é, radiação UV. Sua contribuição para o aquecimento é baixa, mas seu efeito fotoquímico é decisivo na degradação de polímeros.

Num trabalho recente, Delobelle et al [15] analisaram a influência do envelhecimento causado por uma lâmpada de xenônio na dureza e no módulo de elasticidade de duas matrizes epóxi. Usando a técnica de nanoindentação, eles encontraram que tanto a dureza quanto o módulo de elasticidade aumentam com o tempo de irradiação e diminuem com a profundidade. Eles associaram isto com a presença de uma camada de foto-oxidação na superfície da resina envelhecida formando um sistema similar a um filme duro sobre substrato mole.

O aquecimento dos corpos de prova deve ser também monitorado durante o envelhecimento em laboratório, pois com um aumento de cerca de 10° C, estima-se que a velocidade da reação seja duplicada. Além disso, nos polímeros amorfos ou parcialmente cristalinos, a temperatura de transição vítrea tem um papel muito importante na mobilidade das cadeias e difusão de oxigênio [6].

A umidade pode ter duas ações diferentes nos mecanismos de degradação de materiais orgânicos. O primeiro seria provocar uma tensão mecânica pelo inchamento e contração do material, causados pela variação do conteúdo de água. O segundo seria sua participação nas reações químicas do polímero, tais como hidrólise ou por via indireta, formando radicais hidroxila e peroxila [6].

2.4. Polietileno

O polietileno é um polímero termoplástico (que pode ser remoldado apresentando ponto de fusão). Sua estrutura é semicristalina, isto é, formada por regiões cristalinas (mais organizadas) e regiões amorfas. Este polímero é composto por longas cadeias moleculares de CH_2 ligados fortemente por ligações covalentes, possuindo ainda grupos terminais de CH_3 (metilas) ou de $(-\text{CH}=\text{CH}_2)$ (vinilas) [16,17].

O polietileno é formado por estruturas lamelares (cristalitos) que crescem radialmente num esferulito, preenchendo todo seu volume. Esses esferulitos têm um diâmetro típico na ordem de $10 \mu\text{m}$ e apresentam um padrão de cruz de malta. Na Figura 11 tem-se uma foto dos esferulitos do polietileno [1, 9].

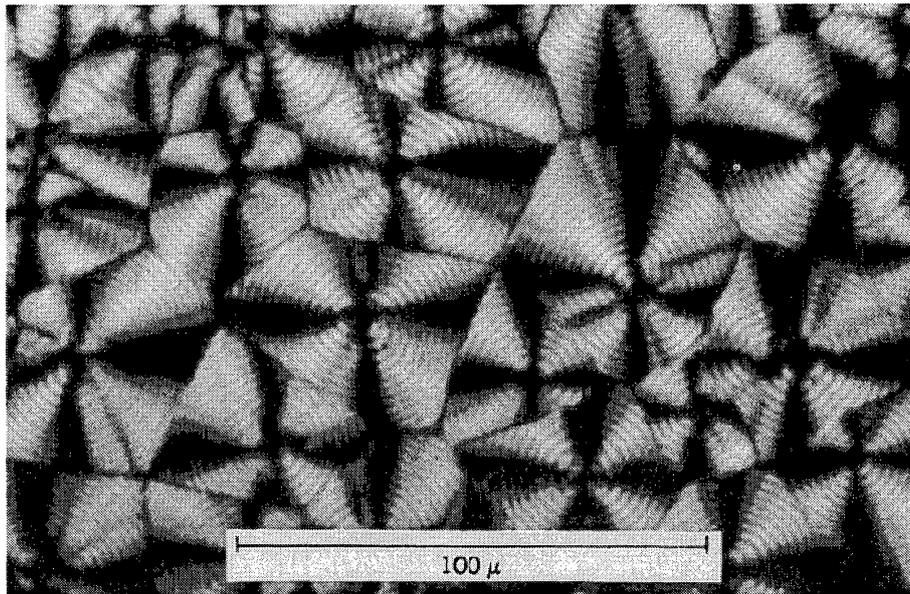


Figura 11: Micrografia ótica com luz polarizada dos esferulitos do polietileno [9].

Polietileno é largamente usado como isolador em cabos de alta tensão devido suas propriedades dielétricas e seu baixo custo [18, 19]. Entretanto, um dos problemas apresentados é o envelhecimento que provoca uma diminuição na rigidez dielétrica [13].

O polietileno é normalmente classificado quanto à sua densidade. Dessa forma, existem vários produtos comercializados levando em conta essa classificação. Os mais largamente comercializados são: o polietileno de baixa densidade (PEBD), o polietileno linear de baixa densidade, o polietileno de alta densidade (PEAD) e o polietileno de baixa densidade reticulado [6] cuja representação estrutural é apresentada na Figura 12.

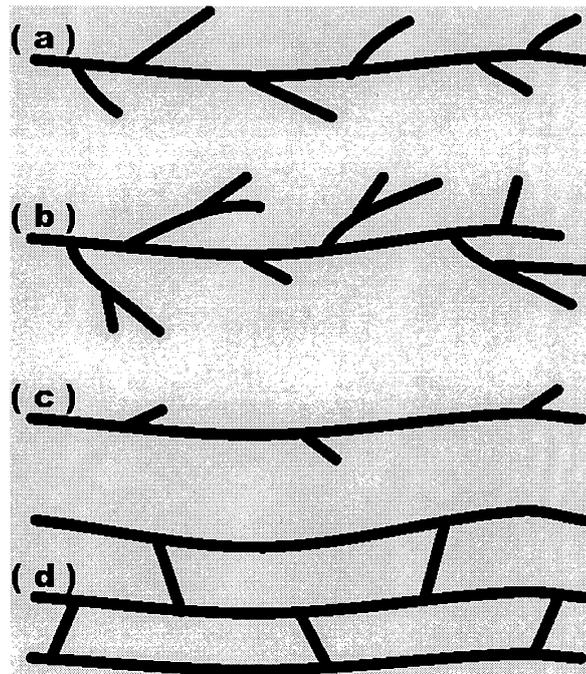


Figura 12: Estrutura das cadeias de PELBD (a), PEBD (b), PEAD (c) e XLPE (d).

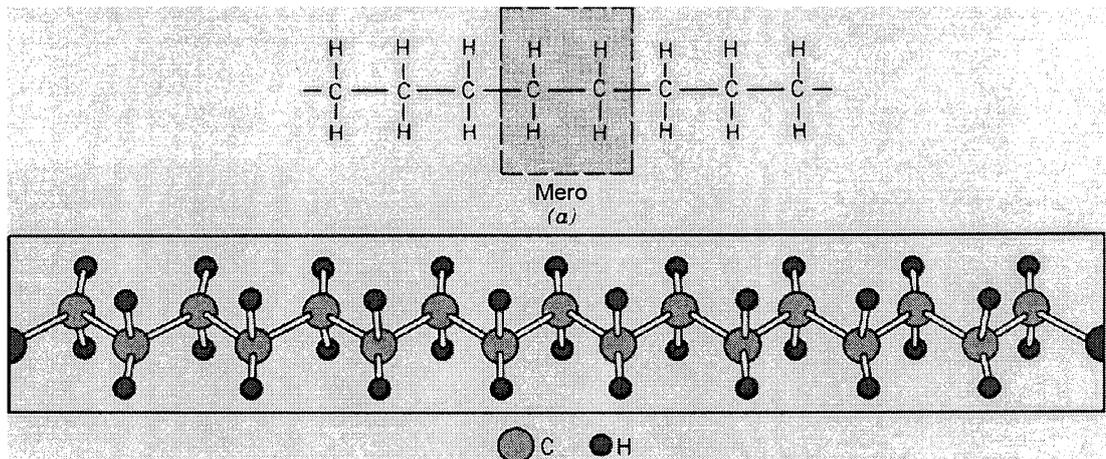


Figura 13: Diagrama esquemático de uma pequena cadeia de polietileno [9]

A estrutura molecular de uma cadeia pequena de polietileno é mostrada na Figura 13, onde o carbono está representado pelos círculos maiores e o hidrogênio pelos menores. A curvatura da cadeia é necessária para acomodar longas cadeias num cristal como pode ser visto na Figura 7. A dimensão lateral de uma lamela de polietileno é da ordem de 10 a 20 x 10⁻⁶ m com uma

espessura de 10×10^{-9} m. Estas lamelas se unem formando grandes agregados chamados esferulitos, que crescem radialmente a partir de seu centro até se aproximarem de outros esferulitos. Na Figura 7 tem-se um diagrama esquemáticos da morfologia de um esferulito num polímero semicristalino [9].

A estrutura cristalina ortorrômbica do polietileno está mostrada na Figura 8 na qual as cadeias tem uma formação zig-zag planar dos átomos de carbonos, com os eixos $a = 7,368 \text{ \AA}$, $b = 4,936 \text{ \AA}$ e $c = 2,5405 \text{ \AA}$ [9, 8].

2.4.1. Polietileno de Baixa Densidade

PEBD combina um grande número de propriedades desejáveis, dentre elas a “resistência química”, o baixo custo e o fácil processamento, o que faz dele o material polimérico mais largamente utilizado hoje em dia [20].

Este material pode ser processado por extrusão, injeção, sopro entre outros. Possui uma estrutura ramificada o que causa sua baixa densidade e suas propriedades distintas de flexibilidade e fácil extrusão [16].

Suas aplicações envolvem a indústria de embalagens para alimentos, agricultura, construção, medicamentos, além de ser utilizado para revestir fios e cabos elétricos e de telecomunicação, devido às suas excelentes propriedades como isolante elétrico (a baixas e altas frequências), resistência química e à abrasão [16, 20].

No PEBD o aumento da massa molecular provoca uma melhora da resistência mecânica, ao passo que decresce a facilidade de fluxo durante a fabricação.

2.4.2. Polietileno de Alta Densidade

O PEAD é um polímero altamente cristalino e sua aparência natural é branca leitosa, com algumas regiões mais translúcidas em seções mais finas.

Ele possui baixa condutividade elétrica e alta rigidez dielétrica, o que lhe confere grande aplicação no revestimento de fios e cabos. Possuindo médio a alto peso molecular ele demonstra magnífica resistência ao impacto desde condições ambientes até temperaturas menores que -40°C (233 K).

Assim como ocorre com os outros polietilenos, a densidade, o peso molecular, a distribuição de peso molecular e a incorporação de aditivos são as variáveis que podem ser manipuladas, conferindo ao produto final uma gama bastante diversificada de aplicações [6].

2.4.3. Mecanismos de degradação do polietileno

O termo degradação significa quebra de estrutura. Quando relacionado com polímeros, significa algum processo que leva a uma deterioração das propriedades e significa em geral também uma redução do peso molecular. Há dois processos de degradação de polímeros: degradação randômica e despolimerização da cadeia [7].

- Degradação randômica: ocorre a quebra da cadeia em pontos aleatórios formando fragmentos grandes se comparado ao monômero.

- Despolimerização da cadeia: envolve a liberação sucessiva de monômeros da ponta da cadeia, numa reação inversa a polimerização.

Estes processos podem ocorrer separadamente ou juntos, podendo ser iniciados termicamente, pela luz ultravioleta, oxigênio, ozônio ou outros agentes externos e pode ocorrer completamente como degradação randômica ou preferencialmente da ponta da cadeia ou da ligação mais fraca da cadeia [7].

A interação da radiação de alta energia com as cadeias poliméricas envolve a seguinte seqüência de eventos, sem levar em conta a fonte de energia (fótons, prótons, elétrons, nêutrons, íons). As moléculas são primeiramente excitadas e ionizadas, elétrons secundários são emitidos com velocidade relativamente baixa, e produzem mais íons ao longo de seu

caminho. Em aproximadamente 10^{-12} segundos acontecem reordenação molecular das moléculas excitadas e ionizadas, acompanhada pela desativação térmica ou dissociação das ligações de valência. Das reações subseqüentes que ocorrem, a dissociação das ligações é a mais importante, pois leva a produção de íons ou radicais cujos tempos de vida dependem da taxa de difusão e pode ser semanas ou meses em sólidos a baixa temperatura. A dissociação das ligações C-C e C-H leva a degradação e a formação de ligações cruzadas que podem ocorrer simultaneamente [7].

- Degradação: o principal resultado da radiação é a degradação pela quebra das cadeias em alguns tipos de polímeros. Sua característica é a diminuição do peso molecular.

- Ligação cruzada: predomina em polímeros do tipo do polietileno, poliestireno, poliacrilatos e seus derivados e borrachas. É acompanhada por uma insolubilização de partes das amostras. A formação de ligações cruzadas tem o efeito benéfico em alguns tipos de polímeros, pois, quando controlada, provoca a melhoria das propriedades mecânicas e é utilizada comercialmente para a produção de polietileno com maior estabilidade e resistência ao escoamento em alta temperatura [7].

- Oxidação: se a irradiação é realizada na presença de ar, resulta em oxidação das cadeias poliméricas [7].

Em uma série de aplicações, os cabos de alta tensão são expostos a uma combinação de fatores ambientais agressivos tais como radiação (principalmente UV), variações de temperatura, ambientes secos ou úmidos salinos. O resultado global é a ocorrência concomitante de reações de oxidação, reticulação e degradação das cadeias, com os desenvolvimentos de tensões internas e trincas superficiais. Isto permite que água e oxigênio do ar penetrem mais profundamente na amostra e o efeito de envelhecimento seja aumentado [18, 19].

Com o objetivo de melhor avaliar as conseqüências do envelhecimento é preciso se determinar as modificações químicas e morfológicas além da variação das propriedades mecânicas e elétricas, por exemplo. Testes mecânicos convencionais usados em polímeros, como tração, descrevem os efeitos combinados que aconteceram na superfície e no interior do material, mas somente amostras muito degradadas podem dar indicações significativas da extensão da degradação com estes ensaios.

O estudo do processo de envelhecimento em polietileno é de grande importância para o desenvolvimento de materiais mais resistentes que os disponíveis no passado, e para prever seu limite do uso. Segundo David et al em 1999 [21], além das tensões térmicas e elétricas, isoladores de polietileno em cabos de alta tensão estão sujeitos a tensões mecânicas. A presença de trincas superficiais no polietileno envelhecido é uma evidência direta do desenvolvimento de tensões superficiais durante o processo de envelhecimento. O efeito das tensões mecânicas internas no desempenho elétrico deste polímero foi por eles investigado.

Atenção considerável foi dada à avaliação quantitativa dos efeitos do envelhecimento [22 - 38]. Técnicas de calorimetria, espectroscopia e microscopia, principalmente em combinação entre elas, são métodos normalmente usados para analisar o efeito de envelhecimento no polietileno. A modificação mais importante é provocada pela oxidação do polímero, e este efeito foi estudado recentemente através de espectroscopia FTIR para caracterizar e quantificar os produtos de oxidação, usando a técnica de reflexão total atenuada (ATR) para caracterização da superfície [22, 29] ou espectroscopia de transmissão para amostras na forma microtomizada ou de filmes pressionados [39 - 46].

Recente trabalho de Suarez [47] correlacionou as propriedades mecânicas do polietileno de baixa densidade (PEBD) com a dose de radiação gama. Foi encontrado que a dureza Rockwell teve um aumento de 40% para baixas doses, mas diminuiu quando a dose foi aumentada. Os resultados foram interpretados em termos de contribuições diferentes da reticulação para as

mais baixas doses e quebra de cadeias nas doses mais altas com formação de carbonila.

Um modo para se caracterizar o perfil de degradação é a microtomização da amostra e assim tem-se acesso a diferentes profundidades. Outra maneira é um método não-invasivo e não-destrutivo que faz uso do potencial total da técnica de ATR-FTIR, usando materiais cristalinos e ângulos de reflexão diferentes para um feixe de infravermelho na interface amostra-cristal. Tal procedimento permite a análise de camadas com diferentes profundidades numa escala micrométrica. Em uma recente publicação de J. Gulmine et al [48] foi descrito o perfil de degradação dos polietilenos de baixa e de alta densidades levando em conta as modificações químicas que acontecem da superfície ao interior da amostra, quando submetida a condições de envelhecimento estritamente controladas. Dois métodos foram usados: microtomização para diferentes profundidades e o método ATR-FTIR que permite acesso a diferentes profundidades sem alterar fisicamente a amostra.

3. PROPRIEDADES MECÂNICAS DE POLÍMEROS

Quando se aplica uma tensão num polímero, ocorre o estiramento e a rotação de suas ligações moleculares. Seu comportamento frente à tensão aplicada pode ser o de um material frágil, dúctil ou elastomérico, dependendo do tipo de polímero, da temperatura na qual foi feito o ensaio, do tipo de ensaio que foi realizado e da taxa de deformação aplicada [9].

Os mecanismos de deformação plástica dos polímeros semicristalinos são descritos pela interação entre as lamelas e as regiões amorfas interlamelares em resposta a tensão aplicada. Este processo ocorre em muitos estágios que estão esquematicamente diagramados na Figura 14. Na Figura 14a estão mostradas duas cadeias lamelares e a região amorfa entre elas. Durante o estágio inicial de deformação, Figura 14b, as tiras das lamelas simplesmente deslizam umas sobre as outras com a região amorfa sendo estendida. No segundo estágio da deformação, Figura 14c, ocorre a inclinação das lamelas até que fiquem alinhadas com a tensão aplicada. Depois, os blocos dos segmentos cristalinos são separados das lamelas nos quais os segmentos permanecem ligados um ao outro por tiras de cadeias (Figura 14d). No estágio final, Figura 14e, os blocos e as tiras das cadeias ficam orientados na direção da tensão aplicada. Desta forma, uma deformação significativa do polímero semicristalino produz uma estrutura altamente ordenada. Naturalmente, durante este processo, os esferulitos também sofrem mudança em sua forma.

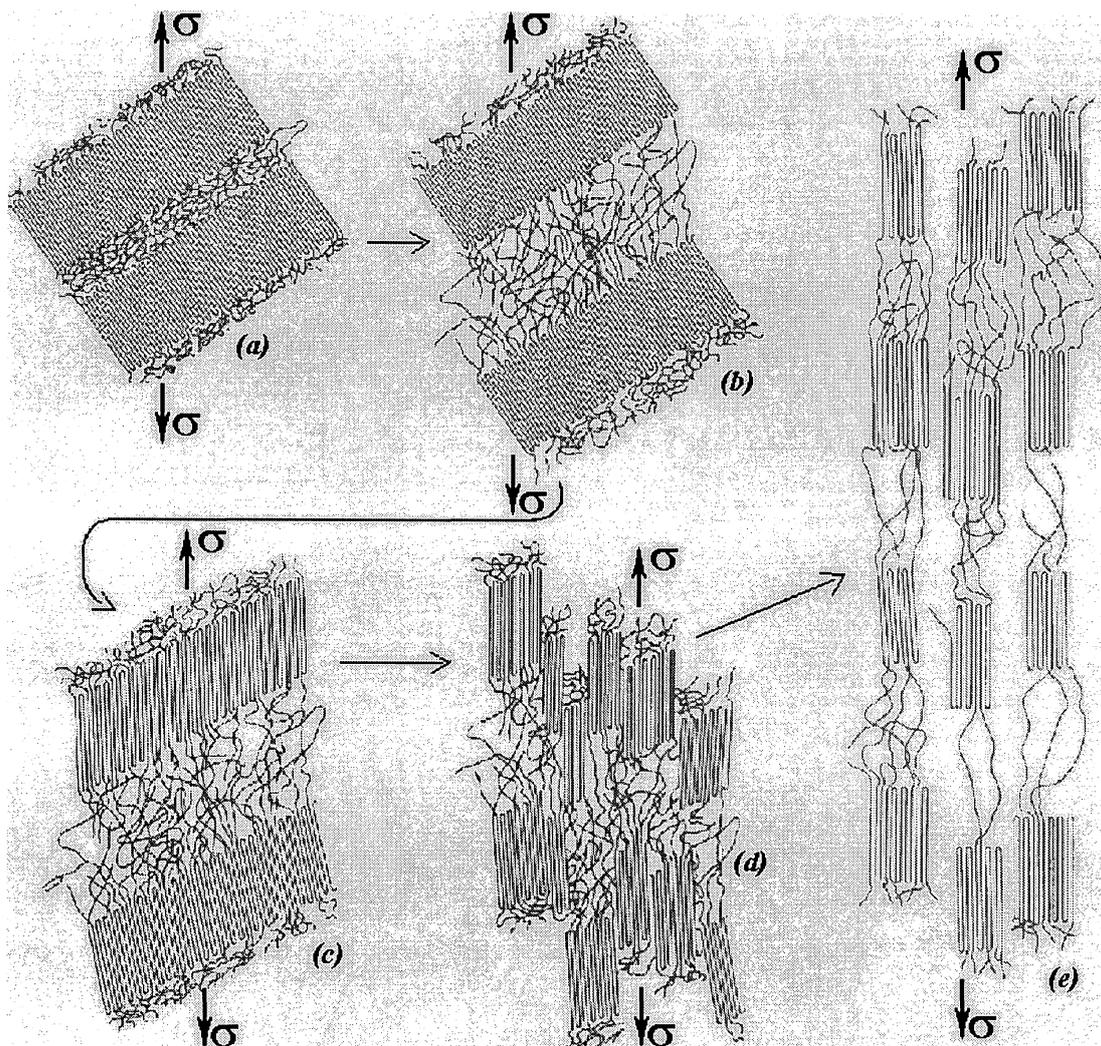


Figura 14: Mecanismo de deformação plástica de polímeros semicristalino. Tensão aplicada na direção vertical [9].

Quanto maior o grau de reticulação de um polímero, menor é o movimento relativo de suas cadeias e o polímero é mais frágil. Os polímeros semicristalinos apresentam um curva tensão-deformação dúctil com empescoçamento como a vista na Figura 15 [9].

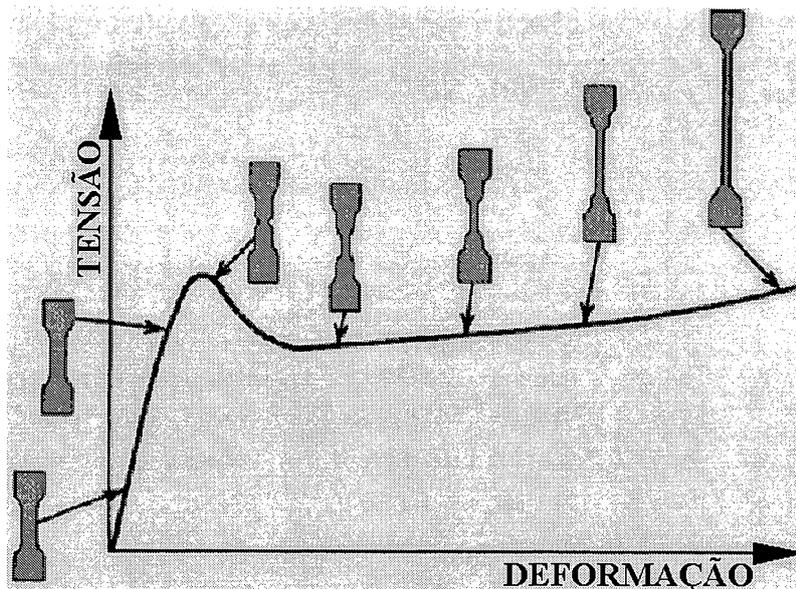


Figura 15: Curva tensão versus deformação com empescoamento [9].

3.1. Comportamento Viscoelástico [7]

Os polímeros são considerados materiais viscoelásticos, pois sua deformação é dependente do tempo. Este é um comportamento intermediário entre um líquido viscoso, onde a energia é dissipada na forma de calor, e um sólido puramente elástico, no qual a energia é armazenada como energia potencial. Para pequenas taxas de deformação (variação da deformação com o tempo) e pequenas deformações (< 2%), os efeitos viscoelásticos são lineares [1, 9].

A viscoelasticidade é um processo termicamente ativado. Em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea, T_g , o polímero apresenta um comportamento viscoso isto é, há um deslocamento contínuo das cadeias poliméricas quando submetidas a uma tensão constante [1]. Em temperaturas abaixo da T_g , o polímero não flui facilmente. Em temperaturas muito altas, $T \gg T_g$, a viscosidade do polímero varia com a temperatura sob a forma

$$\eta = A \exp (Q / RT) \quad (4)$$

onde η é a viscosidade, Q é a energia de ativação, A é uma constante, R é a constante dos gases e T é a temperatura ambiente.

Na viscosidade ocorre perda de energia friccional em forma de calor. Quanto maior a viscosidade do material, maior será a perda de energia. Para um material puramente viscoso, a tensão é proporcional a taxa de deformação. No amortecedor ideal, Newtoniano, a tensão é linearmente proporcional à taxa de deformação.

3.2. Módulo de Elasticidade

O valor do módulo de elasticidade dos polímeros pode variar várias ordens de grandeza. Por exemplo, os elastômeros possuem módulo de elasticidade entre 0,01 e 0,1 GPa, enquanto o PEBD possui $E= 0,24$ GPa, o de PEAD tem $E= 0,70$ GPa e o PVC tem $E= 3,00$ GPa [1]. O valor do módulo de elasticidade dos polímeros é fortemente dependente da taxa de carregamento e descarregamento utilizadas no ensaio bem como da temperatura em que o mesmo é realizado. Para o caso de um polímero onde temperatura de ensaio é maior do que a T_g , o módulo de elasticidade será pequeno e o polímero apresentará um comportamento viscoso. Mas para temperaturas menores do que a T_g , o valor do módulo de elasticidade observado será alto e o comportamento tenderá para um regime elástico linear. O valor do módulo de elasticidade aumenta com o aumento da massa molecular, com o aumento do grau de cristalinidade e com o aumento da reticulação do polímero [11, 70].

3.3. Dureza

A dureza é uma propriedade que está diretamente ligada à resistência que um material exerce a penetração. Os testes de dureza são baseados na resistência a penetração de uma ponta pressionada no polímero sob uma carga constante [7]. Estes testes se diferenciam pelo tipo de ponta utilizada e

pelo método de medida da deformação plástica deixada pela penetração da ponta [49].

O método mais utilizado em ensaios de dureza em polímeros é o método Shore. Os instrumentos utilizados nos testes de dureza Shore são chamados de durômetros. O valor da dureza Shore é adimensional e os métodos utilizados para realização seguem as normas ASTM D785, D2240, DIN 53505 e ISO R868. Neste teste, o durômetro mede a resistência à penetração de um pino pressionado contra o elastômero pela ação de uma mola sob carga padronizada. Um ponteiro move-se através de uma escala para mostrar a resistência à penetração. A escala no durômetro varia de 0 a 100 e o valor encontrado para o PEBD é de 45 Shore *D* e para o de alta densidade é em torno de 57 Shore *D*. Para submeter um corpo-de-prova a um teste de dureza Shore, utiliza-se penetrador padronizado e carga determinada. A dureza Shore *A* aplica-se a materiais flexíveis, com uso de penetrador específico e carga de 1 kg. A dureza Shore *D* é empregada para materiais rígidos e semi-rígidos também com penetrador específico e carga de 5 kg [50].

A espessura das amostras para os ensaios de dureza Shore deve ser maior de 5 mm, pois as cargas aplicadas são altas (1kg ou 5 kg) e a ponta atravessa a amostra se a espessura for menor. Desta forma, não é possível se medir a dureza de filmes finos utilizando-se este método. Os ensaios de nanoindentação, por outro lado, fornecem valores de dureza de amostras muito finas e também de camadas superficiais. Neste método, uma carga muito baixa (na ordem de milinewtons) é aplicada a uma ponta piramidal de base triangular enquanto a penetração da ponta na amostra é medida. Assim, se obtém valores da dureza em função da profundidade de penetração [51, 52].

3.4. Viscoelasticidade – Modelos ^[11, 70]

Uma maneira bastante útil para se analisar a resposta viscoelástica de polímeros é através da utilização de modelos mecânicos construídos a partir de elementos que representam, de um lado, o comportamento de um sólido

elástico ideal (mola) e de outro o comportamento de um fluido newtoniano ideal (amortecedor). Por exemplo: uma mola representa um comportamento puramente elástico, enquanto um amortecedor representa um puramente viscoso. Alguns dos modelos consagrados na literatura são o de Maxwell (Figura 16a), no qual uma mola está em série com um amortecedor, o de Voigh-Kelvin (Figura 16b) no qual a mola e o amortecedor estão em paralelo, o de 3-elementos (Figura 16c) que é composto por uma mola em série com um conjunto de Voigh-Kelvin e o de 4-elementos que é um conjunto de Maxwell em série com um de Voigh-Kelvin. Este último é um dos modelos mais realistas na representação da deformação ou fluência de polímeros submetidos a uma tensão em função do tempo (vide Figura 16d).

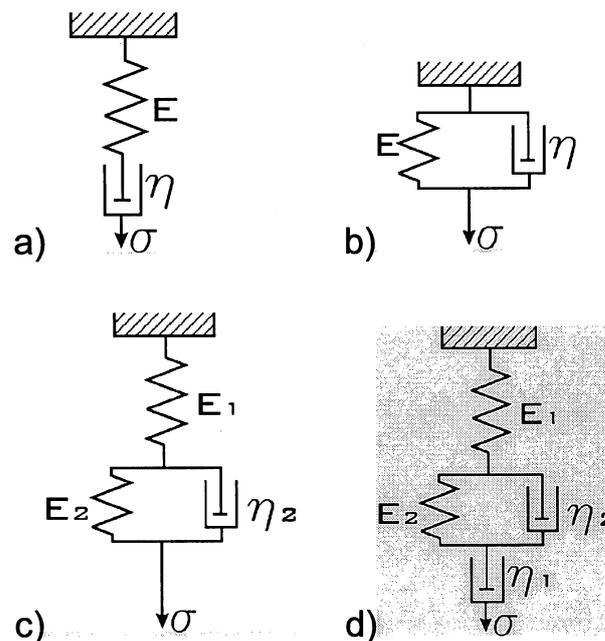


Figura 16: Modelos de viscoelasticidade. a) Modelo de Maxwell; b) modelo de Voigh-Kelvin; c) modelo de três elementos e d) modelo de quatro elementos.

Os significados dos parâmetros estão descritos a seguir [53]:

1) *Amortecedor com viscosidade* η_1 : este elemento representa o deslizamento molecular. O deslizamento das moléculas de polímero umas sobre as outras é responsável pela fluência, desta maneira o valor de η_1

governa a fluência em equilíbrio do material.

2) *Mola com módulo elástico E_1* : este elemento representa a deformação e estiramento elástico das ligações covalentes que constituem a cadeia principal do polímero em torno de certo comprimento e ângulo de equilíbrio. Seu valor caracteriza a resistência à deformação em torno destes valores de equilíbrio, uma vez que estas deformações de ligações interatômicas ocorrem de maneira instantânea do ponto de vista macroscópico.

3) *Amortecedor com viscosidade η_2* : Este elemento representa a resistência das cadeias do polímero à contração e expansão causada pela presença de pontos de emaranhamento mecânico ou nós físicos intermoleculares de caráter temporário. Uma vez que a contração e expansão da cadeia polimérica exigem o movimento cooperativo de vários segmentos de cadeia, este tipo de movimento não pode ocorrer instantaneamente e contribuem assim para o efeito de elasticidade retardada.

4) *Mola com módulo elástico E_2* : Este elemento representa uma força restauradora causada pela agitação térmica dos segmentos de cadeia a qual tende a trazer as cadeias parcialmente orientadas pela ação da tensão a sua configuração mais aleatória.

Apesar de conectados em série, considera-se que cada elemento do conjunto possui uma capacidade individual de resposta a tensão aplicada, o que conduz a uma resposta de fluência que é a soma das respostas individuais. As curvas de fluência obtidas neste trabalho incorporam um fluxo viscoso em estado de equilíbrio.

De igual importância é o fato de que os parâmetros do modelo de quatro elementos podem ser identificados e associados a vários mecanismos de resposta molecular, servindo para prever a influência que a variação de estrutura molecular terá sobre as propriedades mecânicas.

Os testes mecânicos comumente utilizados para se medir a

viscoelasticidade dos polímeros são [11, 70]:

- Teste tensão–deformação: mede-se a força ou a tensão necessária para se manter uma taxa de deformação constante.

- Teste de fluência: é aplicada uma carga constante e é medida a deformação correspondente.

- Teste de tensão–relaxação: neste teste, é medida a carga necessária para manter o polímero com uma deformação constante.

- Teste mecânico dinâmico (DMA): é aplicada uma tensão periódica (senoidal) e se mede a deformação correspondente, que geralmente está fora de fase em relação à tensão aplicada.

3.5. A Técnica de Nanoindentação

A técnica de nanoindentação consiste na penetração de uma ponta na superfície da amostra, enquanto o deslocamento e a carga aplicada durante o processo de indentação são monitorados. É um método de alta resolução e é usado para se obter as propriedades mecânicas de superfícies, camadas e filmes finos [51, 52]. Com esta técnica é possível determinar as propriedades mecânicas de filmes e camadas modificadas tão finas quanto 100 nm. A nanoindentação é a mais versátil e poderosa técnica para se medir propriedades mecânicas em nanoescala [54]. Porém, a nanoindentação não foi tão usada na medida de propriedades mecânicas de polímeros quanto foi de metais e cerâmicas, pois os polímeros apresentam um caráter viscoelástico que dificulta a análise de seu comportamento sob tensão. Assim, os valores medidos da dureza e do módulo de elasticidade dos polímeros variam dependendo das taxas de carregamento e de descarregamento usadas nos ensaios de nanoindentação da mesma forma que ocorre nos testes de tração e de compressão [55]. Mesmo assim, a técnica de nanoindentação é utilizada com sucesso para se comparar amostras destes materiais [56].

3.5.1. Nanoindentador

O Nanoindenter XP é um equipamento utilizado para medida das propriedades mecânicas superficiais de diversos materiais, tanto na forma de filmes finos quanto na forma espessa. A força é aplicada pelo controle da corrente numa bobina e a profundidade de penetração é medida por um sistema capacitivo. A carga aplicada pode variar de 1 μN a 400 mN (40 g) com resolução de 100 nN, a taxa de carregamento pode variar de 0,2 $\mu\text{N/s}$ até 400 mN/s e a profundidade de penetração pode ser medida de 1 nm até 30 μm com resolução de 0,5 nm.

3.5.2. Método de Oliver e Pharr: determinação da Dureza e do Módulo de Elasticidade

O teste de nanoindentação consiste em se aplicar uma carga P no material medindo a profundidade de penetração h da ponta de diamante. A dureza H pode ser definida como:

$$H = \frac{P}{A} \quad (5)$$

onde A representa a área de contato projetada da indentação que, no caso de uma ponta Berkovich, está relacionada com a profundidade de contato pela expressão

$$A = 24.5h_c^2 \quad (6)$$

onde h_c é a profundidade de contato que pode ser vista na Figura 17.

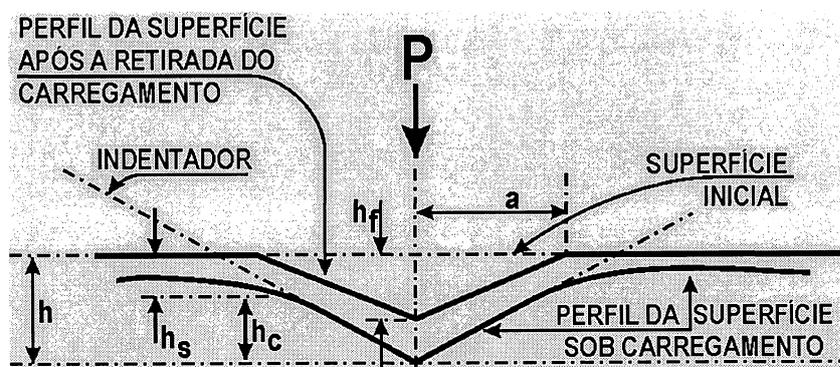


Figura 17: Representação esquemática de uma indentação

A curva de descarregamento se comporta como uma função da lei de potência

$$P = \alpha(h - h_f)^m \quad (7)$$

onde $h-h_f$ é o deslocamento elástico e α e m são constantes.

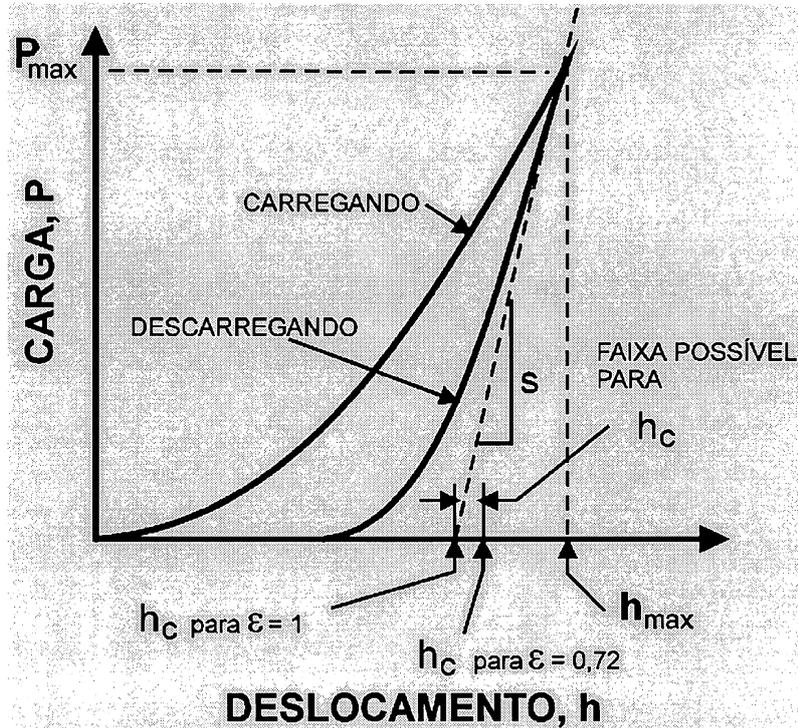


Figura 18: Ciclo de carregamento e descarregamento num ensaio de nanoindentação

Da curva de descarregamento, Figura 18, a profundidade de contato da ponta no material durante a carga de máximo é obtida de

$$h_c = h_{max} - \epsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (8)$$

onde h_{max} é o deslocamento máximo alcançado pelo penetrador e P_{max} é a carga máxima aplicada, $S = dP/dh$ na parte inicial da curva de descarregamento (rigidez de contato), e ϵ é um parâmetro que depende só da forma da ponta e é igual a 0,75 para uma ponta piramidal de base triangular (Berkovich) normalmente utilizada em nanoindentação.

O módulo de elasticidade reduzido E_r está relacionado aos valores medidos pela relação

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2S} \frac{1}{\sqrt{A}} \quad (9)$$

e

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (10)$$

onde E e ν são o módulo de Young e a relação de Poisson respectivamente para a amostra e E_i e ν_i são os mesmos parâmetros para o material do penetrador.

3.5.3. Ensaio de Fluência

A fluência de um material quando este apresenta uma viscoelasticidade linear pode ser representada por modelos mecânicos. Os modelos mecânicos são compostos de molas ideais com módulo de elasticidade E , que obedecem a Lei de Hooke, e de amortecedores newtonianos ideais com viscosidade η . Estes modelos são usados para estabelecer equações diferenciais que descrevem a deformação do polímero sob investigação. O modelo mais simples, de Maxwell, está representado na Figura 19a e na Figura 19b tem-se como a deformação varia em relação ao tempo [11,70].

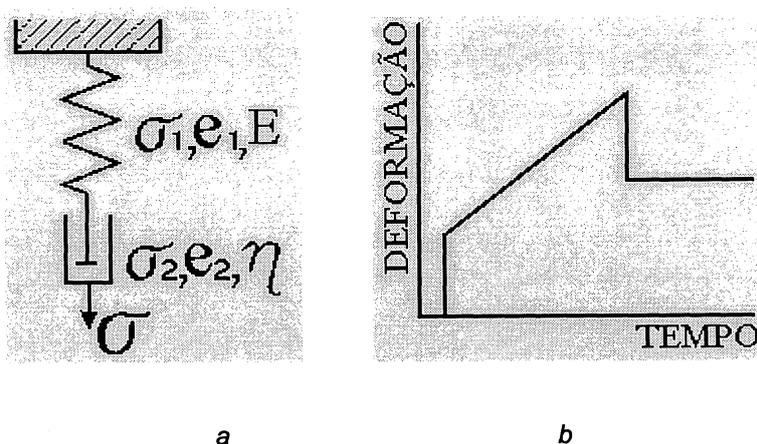


Figura 19: Modelo de Maxwell

Como a tensão é igual nos dois elementos e a deformação é a soma das deformações individuais, então a relação total entre a deformação causada $e(t)$

e a tensão aplicada $\sigma(t)$ neste modelo é:

$$\frac{de}{dt} = \frac{1}{E} \left(\frac{d\sigma}{dt} \right) + \frac{\sigma}{\eta} \quad (11)$$

O modelo de Maxwell representa bem o teste de tensão-relaxação, no qual a taxa de deformação, de/dt , é igual a zero. Assim

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (12)$$

Esta equação mostra que a tensão cai exponencialmente com uma constante de tempo característica τ chamada de tempo de relaxação, sendo $\tau = \eta/E$. O modelo de Maxwell é bastante simplificado e não descreve o comportamento dos polímeros sob uma tensão constante.

O modelo de Kelvin-Voight, que possui uma mola em paralelo com um amortecedor, está representado na Figura 20a e sua resposta quando uma tensão degrau é aplicada está representada na Figura 20b [11, 70].

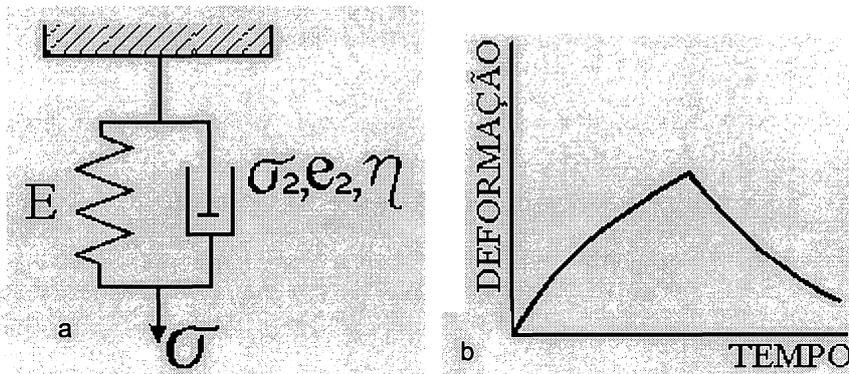


Figura 20: Modelo de Voight

O amortecedor em paralelo com a mola faz com que a deformação desta não seja instantânea quando uma tensão é aplicada. A taxa de deformação da mola depende, então, da viscosidade η do amortecedor. Após a deformação máxima do sistema, a tensão é retirada e a relaxação da mesma maneira é retardada pelo amortecedor. Este modelo representa a dependência da fluência com o tempo em uma primeira aproximação. A deformação na mola é igual à deformação no amortecedor e a tensão total é a soma das duas, assim:

$$\sigma = Ee + \eta \frac{de}{dt} \quad (13)$$

Resolvendo esta equação obtém-se:

$$e = \frac{\sigma}{E} \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \right] \quad (14)$$

O modelo de Kelvin-Voight também não representa todo o comportamento dos polímeros, pois não descreve a tensão-relaxação [11, 70].

O modelo de Maxwell descreve a relaxação do polímero e o modelo de Kelvin descreve a fluência do polímero, para se obter um modelo mais próximo à realidade é necessário juntar os dois modelos, formando o modelo de quatro elementos, Figura 16 [11].

Neste modelo, quando uma força constante é aplicada, a deformação inicial vem da primeira mola, com módulo E_1 . A próxima deformação vem da mola E_2 em paralelo com o amortecedor η_2 seguidos de um amortecedor η_1 . A deformação total do modelo é a soma de cada uma das três deformações .

$$e = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \right] + \frac{\sigma_0}{\eta_1} t \quad (15)$$

Onde o tempo de relaxação τ é definido como $\tau = \eta_2/E_2$. Num teste de recuperação, depois de toda a carga ser removida no tempo t_1 , a fluência é toda recuperada com exceção da fluência que ocorreu no amortecedor η_1 . No instante em que a carga é removida acontece uma redução da deformação igual σ_0/E_1 . A equação para a seguinte recuperação da fluência é

$$e = e_2 \exp\left[-\left(\frac{t-t_1}{\tau}\right)\right] + \sigma_0 \frac{t_1}{\eta_1} \quad (16)$$

onde

$$e_2 = \frac{\sigma_0}{E_2} \left[1 - \exp\left(\frac{-t_1}{\tau}\right) \right] \quad (17)$$

3.5.4. Nanoindentação em Polímeros

A técnica de nanoindentação não foi tão usada para se medir as

propriedades mecânicas de polímeros quanto foi de metais e cerâmicas, devido às dificuldades associadas ao caráter viscoelástico da deformação de polímeros sob tensão. Nos polímeros os valores da dureza e do módulo de elasticidade, medidos através de nanoindentação, variam dependendo das taxas de carregamento e de descarregamento usadas no teste de modo semelhante ao que ocorre nos testes de tração e de compressão padrão [55]. Não obstante, a técnica de nanoindentação é uma ferramenta poderosa para caracterização de superfície de polímeros, e pode ser aplicada com sucesso para se comparar amostras de mesma origem submetidas a diferentes tratamentos ou tensões aplicadas [56] como no caso deste trabalho.

Num ensaio de nanoindentação em polímeros, aumentado-se o tempo de retenção em carga máxima, Figura 21, há uma diminuição no valor da dureza medido devido a um aumento na área de contato como consequência da fluência que ocorre quando o polímero é submetido a uma tensão. No entanto, há menor variação do módulo de elasticidade medido, pois este depende da derivada da curva no descarregamento (S) que sofre pouca variação com o tempo de retenção em carga máxima. Portanto, quando a tensão é mantida constante, há o deslizamento das cadeias, mas não mudança estrutural, e os valores dos módulos de elasticidade permanecem quase constantes.

O aumento do tempo de carregamento provoca uma diminuição do valor medido do módulo de elasticidade e do valor medido da dureza. Com o aumento da taxa de carregamento, o material tem menos tempo para responder a força aplicada através dos mecanismos de deslizamento das cadeias e de rearranjo, assim exhibe um comportamento mais frágil. Ao contrário, quando a taxa de carregamento diminui, há mais tempo para que ocorra a relaxação do material e assim o polímero se comporta como um material dúctil.

Quanto a influencia do tempo de descarregamento, foi obtido por O. Kawa [53] que o aumento deste tempo causa uma diminuição no valor do módulo de elasticidade e provoca pouca variação no valor da dureza [53, 59].

Portanto, devido a grande influência dos parâmetros do teste de nanoindentação nos valores da dureza e do módulo de elasticidade obtidos, deve-se manter os mesmos parâmetros em todos os ensaios para que seja possível uma comparação dos resultados obtidos.

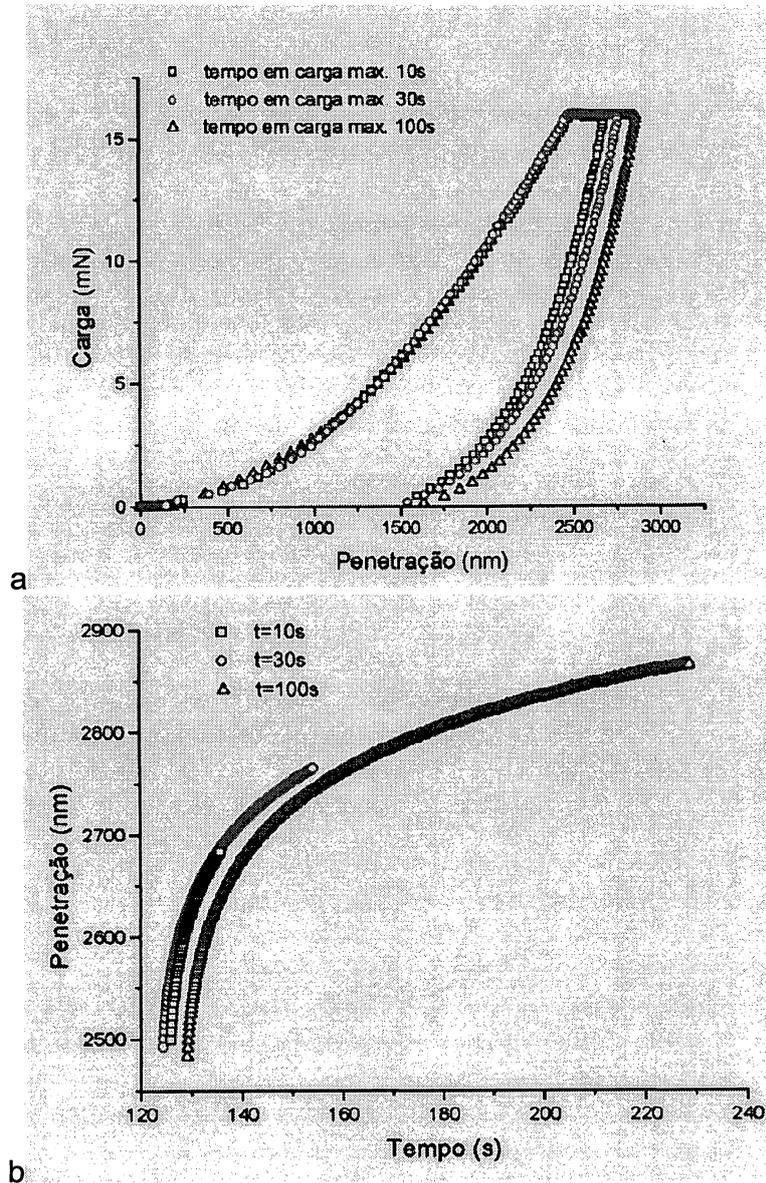


Figura 21: Influência do tempo de retenção em carga máxima nas curvas carga versus penetração (a) e na profundidade atingida pela ponta (b) enquanto a carga era mantida constante em amostra de polipropileno [53]

Ensaio realizados em polímeros que estão em temperatura abaixo de sua temperatura de transição vítrea são mais reprodutíveis, devido ao menor

caráter viscoelástico destes, que em polímeros que estão acima de sua T_g [57].

As variações observadas nas características tribológicas dos polietilenos são devido a alteração de sua microestrutura que consiste em regiões cristalinas rodeadas por regiões amorfas [57].

As cadeias de polímeros amorfos ou semicristalinos têm maior probabilidade de se recomporem para abaixar a energia de superfície, resultando numa camada superficial mais organizada possuindo um módulo de elasticidade maior do que o interior. Tal rearranjo é mais difícil para polímeros mais cristalinos, pois as cadeias estão imobilizadas pelos cristalitos [57].

Cadeias poliméricas são conhecidas por se reorganizarem e se compactarem quando sob condições de carregamento. Este rearranjo microestrutural induzido pela tensão é responsável pela dependência com a pressão da resistência cisalhante dos polímeros. Assim, como o material é comprimido sob a ponta, a mobilidade das cadeias é reduzida e a microestrutura ordenada resultante exibe uma alta resistência a penetração. É também possível que o volume livre do polímero comprimido sob a ponta diminua. Isto pode aumentar a dureza dos polímeros amorfos e das regiões amorfas dos polímeros semicristalinos. Para grandes profundidades, a microestrutura reordenada pode relaxar diferentemente ou exibir um aumento no deslizamento das cadeias, resultando num baixo valor de módulo de elasticidade.

A H. W. Ngan et al [58] realizaram análise viscoelástica linear para testes de nanoindentação com o objetivo de prever as condições nas quais a curva carga versus penetração apresenta um arredondamento na parte inicial do descarregamento como mostrado na Figura 22. Para isto, eles supuseram que a amostra (polipropileno) possuía um comportamento tensão - deformação viscoelástico linear e que podia ser representado pelo modelo de Maxwell (uma mola em série com um amortecedor). Os ensaios de nanoindentação foram realizados em temperatura ambiente. Eles encontraram que o arredondamento aparece no descarregamento quando a taxa de descarregamento é pequena, o tempo de retenção de carga é curto e a carga máxima é grande. O valor da

carga máxima na qual aparece o arredondamento diminui linearmente com a diminuição da taxa de descarregamento. Este comportamento foi interpretado usando-se o modelo de Maxwell e considerando-se que há tensão de atrito interna. Foi predito que ocorre uma variação linear entre a carga na qual ocorre o arredondamento e a taxa de descarregamento. A inclinação da curva carga versus penetração quanto a carga é mantida constante é proporcional ao parâmetro viscoelástico do material. Pelo ajuste com os dados experimentais eles obtiveram que a tensão de atrito interna é de aproximadamente 89% do valor da dureza para o polipropileno, PP. Eles também encontraram que o parâmetro de viscosidade independe da taxa de descarregamento e da carga máxima aplicada, mas diminui com o aumento do tempo de manutenção em carga máxima.

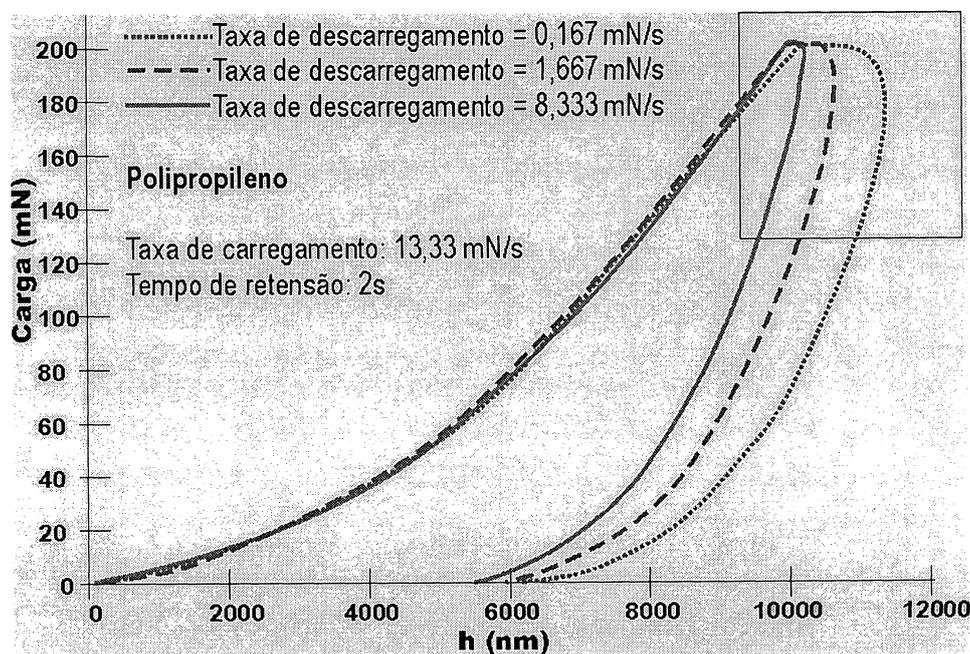


Figura 22: Arredondamento na parte inicial da curva de descarregamento [58]

Cheng et al [62] analisaram a resposta de materiais viscoelásticos (poliestireno e poliuretano) em ensaios de nanoindentação com pontas cilíndrica e esférica. Eles consideraram o material como um sólido semi-infinito viscoelástico linear que pode ser descrito por um modelo de três elementos (modelo de Kelvin-Voigt). Foram encontradas soluções analíticas para as

respostas de relaxação e de fluência de materiais compressíveis e incompressíveis. Os parâmetros viscoelásticos (módulo de elasticidade instantâneo e viscosidade) foram obtidos através de um ajuste dos dados experimentais com a solução analítica.

Strojny e Gerberich [59], apresentaram modelos analíticos para penetradores de ponta esférica e de ponta plana, usando o modelo de 3 elementos para materiais poliméricos compressíveis e incompressíveis. Nesse trabalho, os polímeros foram testados com um aparelho de nanoindentação num teste de fluência (carga constante). Os dados foram ajustados ao modelo analítico usando-se um algoritmo de aproximação não-linear de mínimo quadrado variando-se os três parâmetros. Eles utilizaram o modelo desenvolvido por Cheng no estudo de materiais compressíveis ($\nu = 0,33$) e incompressíveis ($\nu = 0,5$), tanto na forma de filme quanto volumétrico. Os módulos de elasticidade obtidos por este método estavam em boa concordância com os obtidos por métodos convencionais.

Grau et al [60] apresentaram um modelo com quatro elementos para análise de ensaios fluência com nanoindentação, consistindo de um carregamento retangular. Foram utilizados ensaios com diferentes taxas de carregamento em amostras de vidro e de polímero. Foi encontrado que o parâmetro ajustado, E_1 , independe da taxa de carregamento.

Yoder et al [61] investigaram as propriedades viscoelásticas de quatro diferentes filmes poliméricos depositados sobre alumínio utilizando dois modelos: o de três elementos de Zener e o de Kelvin-Voigt. Eles encontraram soluções analíticas para o modelo de Zener em ensaio de fluência por nanoindentação e utilizaram as obtidas por Cheng para o modelo de Kelvin-Voigt. O módulo de elasticidade obtido pelo método de Oliver e Pharr foi aproximadamente 1,5 vezes maior que o encontrado utilizando o modelo de Zener e de 3 a 6 vezes maior que o obtido pelo ajuste do modelo de Kelvin-Voigt.

3.6. Desenvolvimento de um método para determinação dos parâmetros viscoelásticos de polímeros medidos por nanoindentação com ponta plana.

Uma das principais características dos polímeros é que estes se comportam tanto como sólidos elásticos como líquidos viscosos, dependendo da temperatura e da escala de tempo escolhida para testá-los. Em diversas aplicações os polímeros são submetidos a forças externas por um longo tempo. Por possuírem natureza viscoelástica é necessário estudar suas fluências.

Quando um polímero flui, suas moléculas se movem nos pontos de concentração de tensões. Períodos de tempo maiores fazem com que as moléculas tenham mais oportunidades de se estabilizarem em novas posições na estrutura tensionada. O movimento destas moléculas é bastante complicado e diferente dos metais. Os polímeros podem possuir altas velocidades de fluência, pois as forças de ligação entre as moléculas são mais fracas. Há uma diminuição na resistência à penetração se houver oportunidade dos átomos se ajustarem à tensão aplicada [49].

Na literatura são encontrados vários modelos de ajuste dos dados experimentais em ensaios de fluência por nanoindentação com ponta plana [59, 62]. Neste trabalho foi desenvolvido um novo método para determinar as propriedades viscoelásticas a partir de nanoindentação com ponta plana e de modelos simples para a viscoelasticidade.

Num teste de fluência usando-se o nanoindentador com ponta plana, a tensão de contato aplicada na amostra tem uma distribuição constante na região central sob o penetrador e não depende da profundidade de penetração, pois a área de contato se mantém constante com o aumento da carga. Para tensões aplicadas menores do que a de escoamento, o polímero deverá responder com um comportamento linear entre tensão e deformação.

Inicialmente, foi tentado o ajuste dos dados experimentais com o modelo de três parâmetros [62]. Foi verificado que no caso de se manter a tensão constante, o polímero apresentava uma deformação dependente do tempo que não era descrita por este modelo. Assim, foi acrescentado um amortecedor ao

modelo para descrever o fluxo viscoso observado. Usou-se este modelo de quatro parâmetros [53] para o ajuste dos dados de deformação pelo tempo, obtidos por nanoindentação com ponta plana. Como não foi possível um bom ajuste de vários polímeros (policarbonato, resina), desenvolveu-se um novo modelo linear com dois tempos de relaxação (cinco elementos), sendo uma mola ideal em série com dois elementos de Kelvin-Voigth, Figura 23. Por simplificação, considerou-se que a razão de Poisson de todas as molas é a mesma, ν . O segundo tempo de relaxação deste modelo é maior que 1000 s, grande quando comparado com o tempo de retenção em carga máxima dos ensaios realizados (400 s).

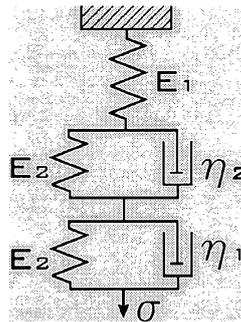


Figura 23: Modelo de Cinco elementos

A deformação total será a soma da deformação da mola com as dos elementos de Kelvin-Voigth, pois respondem de maneira individual a tensão σ aplicada. Assim, a deformação total será:

$$e(t) = \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma}{E_2} \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) \right] + \frac{\sigma}{E_2} \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) \right] \quad (18)$$

onde

$$\tau_1 = \frac{\eta_1}{E_2} \quad (19)$$

e

$$\tau_2 = \frac{\eta_2}{E_2} \quad (20)$$

Segundo Fischer [63], a distribuição de tensão de contato sob uma ponta plana cilíndrica rígida de raio a é:

$$\frac{\sigma_z}{p_m} = -\frac{1}{2} \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right)^{-1/2} \quad \text{para } r \leq a \quad (21)$$

sendo p_m a pressão média.

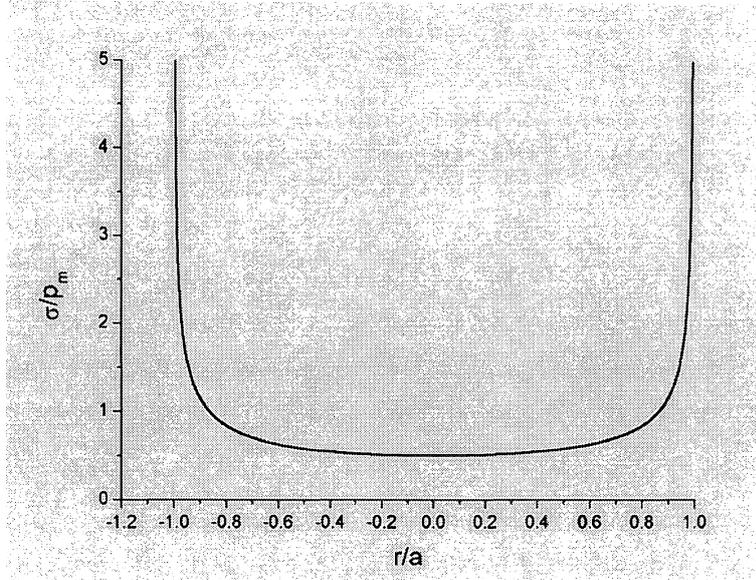


Figura 24: Campo de tensão na superfície sob uma ponta plana.

Na Figura 24 é apresentada a distribuição de tensão de contato sob uma ponta plana cilíndrica de raio a . Pode ser observado que a tensão de contato sob a ponta plana é mínima no centro, $\sigma_z = 0,5p_m$, e tende ao infinito nas bordas. $\sigma_z = 0$ ao longo de toda a superfície que não está em contato com a ponta. Chamando de u_z a profundidade de penetração abaixo da superfície livre original e temos que sob a ponta

$$u_z = \frac{1-\nu^2}{E} p_m \frac{\pi}{2} a \quad (22)$$

Num experimento de nanoindentação, u_z será a profundidade de penetração na amostra, ou seja, $u_z = h$. Assim, tem-se que

$$h(t) = (1-\nu^2) a \frac{\pi}{2} \frac{p_m}{E} = a \frac{\pi}{2} \frac{p_m}{E^*} \quad (23)$$

onde $E^* = \frac{E}{1-\nu^2}$ pois estamos estudando a superfície da amostra.

Desta forma pode-se escrever a deformação da amostra como sendo:

$$e = \frac{h(t)}{h_0} = \frac{\sigma}{E^*} = \frac{P}{AE^*} = \frac{P_m}{E^*} \implies h(t) = h_0 \frac{P_m}{E^*} \quad (24)$$

Assim, h_0 pode ser definido como:

$$h_0 = a \frac{\pi}{2} \quad (25)$$

Então, a resposta do modelo a uma carga P aplicada por nanoindentação com ponta plana será:

$$h(t) = \frac{P}{a_1 E_1} + \frac{P}{a_1 E_2} \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) \right] + \frac{P}{a_1 E_2} \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) \right] \quad (26)$$

onde

$$a_1 = \frac{A}{a \frac{\pi}{2} (1-\nu^2)} = \frac{A}{h_0 (1-\nu^2)} \quad (27)$$

Para tempos tais que $t \ll \tau_1$ e maior que τ_2 , pode-se fazer uma simplificação de forma que:

$$h(t) = \frac{P}{a_1 E_1} + \frac{P}{a_1 E_2} \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) \right] = \frac{P}{a_1 E_1} + \frac{P}{a_1 E_2} \left[1 - \left(1 - \frac{t}{\tau_1}\right) \right] \quad (28)$$

$$h(t) = \frac{P}{a_1 E_1} + \frac{P}{a_1 E_2} \frac{t}{\tau_1} = \frac{P}{a_1 E_1} + \frac{P}{a_1 E_2} t \frac{E_2}{\eta_1} = \frac{P}{a_1 E_1} + \frac{P}{a_1} \frac{t}{\eta_1} \quad (29)$$

derivando:

$$\frac{dh(t)}{dt} = \frac{P}{a_1 \eta_1} \quad (30)$$

Assim:

$$\eta_1 = \frac{P}{a_1 \frac{dh(t)}{dt}} \quad (31)$$

Sendo $\frac{dh(t)}{dt}$ a derivada da profundidade de penetração na amostra normalmente medidos nos 100 s finais do segmento de retenção em carga constante.

O módulo de elasticidade instantâneo, E_1 , é obtido pelo método de

Oliver e Pharr [51].

Tendo em vista que a ponta não está completamente paralela à amostra, foi necessário incluir um termo (h_{ini}) de ajuste para compensar este efeito. Os valores deste parâmetro estavam em torno de 200 nm, o que corresponde a uma inclinação relativa de aproximadamente 1% entre a ponta plana e a superfície da amostra.

Aplicando este modelo para o ajuste dos dados de ponta plana obtidos por nanoindentação de vários polímeros com carregamento escada, observou-se que para cargas que geram pressões médias menores ou da ordem da tensão de escoamento do polímero, isto é, um terço da dureza, estes apresentam comportamento linear. Verificou-se que vale neste caso o princípio da superposição de Boltzmann para cargas crescentes, obtendo-se uma variação linear da carga com a deformação. Acima deste valor de tensão as curvas não podem ser ajustadas pelo modelo, pois aparecem outros fatores, tais como deformação viscoplástica e/ou comportamento viscoelástico não linear, que não são por ele descritos. Com a aplicação do modelo e ajuste dos dados foram obtidos os parâmetros viscoelásticos dos polímeros sendo possível comparar as amostras envelhecidas e não envelhecidas entre si [64].

Foi verificado que os dados experimentais obtidos para diversos polímeros são melhor descritos por um modelo que possui dois tempos de relaxação. Este modelo foi testado em diversos polímeros com características bastante diferentes. Os polímeros termoplásticos utilizados foram o polietileno de baixa densidade (PEBD) e o policarbonato; o termorrígido foi uma resina epóxi de baixa viscosidade e os elastômeros foram a borracha de silicone, o elástico de borracha e o FKM [64].

O teste de dureza mostrou que a resina epóxi e o policarbonato possuem um valor próximo de dureza, mas comportamento viscoelástico distintos [64]. Observou-se que a resina epóxi e o polietileno de baixa densidade em temperaturas acima de sua temperatura de transição vítrea, possuem um comportamento viscoelástico bastante acentuado, enquanto o policarbonato, cuja temperatura de transição vítrea está acima da temperatura

ambiente, mesmo possuindo a mesma dureza da resina epóxi, apresenta uma viscosidade menor [64].

Através do ajuste dos dados experimentais ao modelo de cinco elementos foi possível obter os valores das viscosidades e do módulo de elasticidade E_2 de diversos polímeros.

Nos testes realizados nos elastômeros, verificou-se uma grande diferença no comportamento elástico destes com relação a outros polímeros. Os valores dos módulos elásticos encontrados pelo ajuste da curva de deformação contra tempo mostraram que quando uma tensão pequena é aplicada, ela causa uma grande deformação, já que os módulos obtidos foram relativamente pequenos [64]. Concluiu-se que a carga limite do comportamento linear dos elastômeros, em relação a deformação, possui um valor bastante baixo quando comparada aos valores das cargas limites encontradas para os outros polímeros [64].

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Preparação das Amostras

Amostras de polietileno de baixa densidade PB 681/59 e de polietileno de alta densidade HF 150 foram obtidos da OPP Polietilenos do Brasil S.A. Folhas com dimensões de 11 x 11 x 0,1 cm foram feitas por J. Gulmine [6] dos pellets usando-se um molde de alumínio e folhas de poliéster numa prensa SCHULZ, modelo PHS 15 . A pressão foi feita a 130° C em ciclos de 5 minutos sem carga, 5 minutos com 2 toneladas e 5 minutos com 4 toneladas. As folhas de polietileno foram deixadas esfriando a temperatura ambiente.

A seguir observa-se um esquema ilustrativo do sistema de moldagem dos corpos de prova.

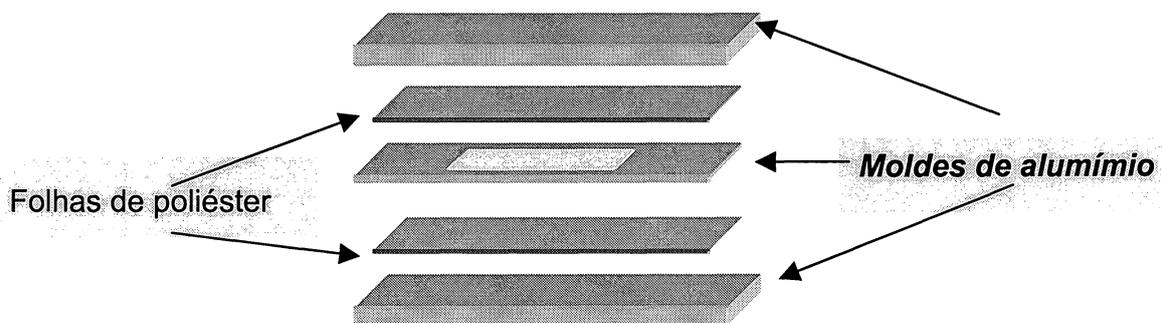


Figura 25: Esquema ilustrativo do sistema de moldagem das amostras de polietilenos

Tabela 2: Características físicas dos polietilenos utilizados.

Propriedades	Amostra	
	PEBD (PB 681/59)	PEAD (HF 150)
Densidade ^a (g/cm ³)	0,921	0,948
Temperatura de Amolecimento ^a (°C)	92	129
Energia de Amolecimento (meV)	31,4	34,7
Temperatura de transição vítrea (°C) [9]	-110	-90

^a dados do fabricante.

4.2. Envelhecimento

Foram empregados dois métodos de envelhecimento acelerado simulando as condições de desgaste desenvolvidos por J. Gulmine [6]. O primeiro foi realizado no weatherometer (WOM) da ATLAS, modelo CI65 seguindo o método ASTM G26/94, procedimento 1 [65]. Este equipamento trabalha com uma lâmpada de xenônio de 6500 W, com irradiância de $0,35 \pm 0,03 \text{ W/m}^2$ (a 340 nm) simulando a luz solar da Flórida ao meio-dia. Esta câmara trabalha com ciclos de 102 minutos de luz incidente a 90° à temperatura de $63^\circ \pm 5^\circ \text{ C}$, e umidade relativa de $60 \pm 5\%$ e 18 minutos com spray de água deionizada à $50^\circ \pm 5^\circ \text{ C}$ e $80 \pm 5\%$ de umidade relativa. As amostras foram envelhecidas durante tempos totais de 25, 50, 100, 200, 400, 800 e 1600 horas. A segunda metodologia de envelhecimento foi feita no equipamento QUV modelo QUV spray UV40, seguindo o método ASTM G65/96 [66]. Na câmara QUV é usada uma lâmpada fluorescente de UVb com irradiância de $0,60 \text{ W/m}^2$ (à 313 nm). Neste caso os ciclos são de 8 horas de irradiação a seco em temperatura de 60° C e 4 horas adicionais de spray de

água deionizada a 50° C, com feixe de luz incidente também a 90°. As amostras foram submetidas a envelhecimento de 12, 24, 50, 100, 200, 400 e 800 horas. O envelhecimento foi suspenso a partir de 800 h porque as amostras já apresentavam grandes deteriorações quando envelhecidas por este período.

Tabela 3: Tempos utilizados no envelhecimento acelerado das amostras de polietileno

QUV		WOM	
Tempo de envelhecimento (horas)	Nº total de fótons com $\lambda = 313$ nm (10^{22} fótons/ m ²)	Tempo de envelhecimento (horas)	Nº total de fótons com $\lambda = 340$ nm (10^{22} fótons/ m ²)
12	4,1	25	5,4
24	8,2	50	10,8
50	17,1	100	21,5
100	34,2	200	43,1
200	68,4	400	86,2
400	136,8	800	172,4
800	273,6	1600	344,8

A densidade do PEBD é igual a 0,921 g/cm³, e sua área exposta a luz UV é igual a 0,01 m². Desta forma, os polietilenos submetidos à 12 horas de exposição na câmara de ultravioleta receberam 4,1 x 10²² fótons/m². Na análise que foi feita considerou-se que cada um dos fótons emitidos pela lâmpada poderia quebrar uma ligação covalente C-H. Assim a energia incidente seria suficiente para quebrar todas as ligações C-H até uma profundidade de 5 µm à partir da superfície, o que não foi observado. Portanto, pode-se concluir que esta energia está sendo absorvida por outros mecanismos além do da quebra de ligações covalentes.

4.3. Testes de Nanoindentação

4.3.1. Ensaio de Dureza e de Módulo de Elasticidade

Foram obtidos a dureza e o módulo de elasticidade do PEBD e do PEAD utilizando um Nanoindenter XP de MTS Inc., com ponta piramidal (tipo Berkovich) de base triangular e ângulo de ápice de 65°. A dureza e o módulo de elasticidade foram obtidos usando o método de Oliver e Pharr [47], já descrito anteriormente. Em cada amostra foram executados de 16 a 25 indentações para 8 cargas diferentes, de 4 mN a 400 mN. Para se minimizar a influência das propriedades viscoelásticas nas medidas os parâmetros tempo de carregamento, de retenção e de descarregamento em carga máxima usados foram os mesmos em todas as medidas.

Várias foram às dificuldades encontradas na realização dos ensaios nanomecânicos nas amostras de polietileno envelhecidas. Apesar delas terem sido confeccionadas de forma a minimizar a rugosidade superficial, um dos efeitos do envelhecimento foi aumentar esta rugosidade e não foi possível realizar o polimento das amostras, pois assim seria desbastada justamente a camada envelhecida que era o alvo de nossos estudos. Desta forma, houve influência da rugosidade e grande dispersão dos dados experimentais dependendo se o ensaio era realizado numa região mais ou menos rugosa. Para minimizar estes efeitos, foram utilizadas um maior número de indentações nas amostras rugosas.

4.3.2. Ensaio de Fluência

O equipamento utilizado foi o mesmo dos ensaios de dureza, o Nanoindenter XP. A ponta utilizada foi uma ponta plana cilíndrica de 13 µm de diâmetro. A ponta plana foi usada no lugar da ponta Berkovich, pois sua área de contato com o polímero não varia em função da penetração até uma certa tensão e também porque esta não causa uma deformação plástica apreciável no polímero quando cargas pequenas são aplicadas.

Foram realizados doze ensaios de nanoindentação em cada amostra. Cada ensaio foi composto por seis ciclos de carregamento, manutenção da carga máxima por um tempo de 400 s seguido de descarregamento. As cargas aplicadas foram sendo dobradas a cada carregamento como mostra a Figura 26. As cargas aplicadas para cada amostra foram seis e estão indicadas na figura.

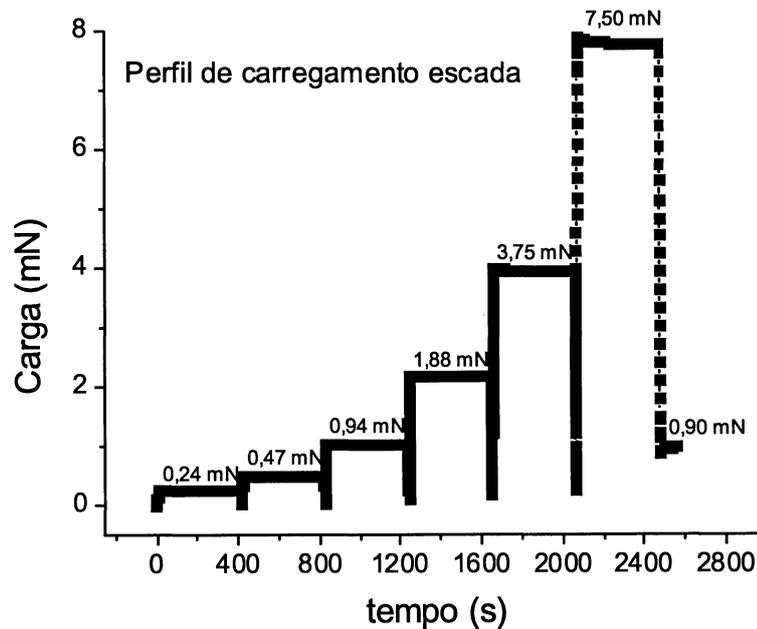


Figura 26: Carga versus tempo para um ensaio de fluência do PEBD.

Para os metais, a deformação plástica está relacionada com a dureza por [67]:

$$\sigma_{esc} = \frac{H}{3} \quad (32)$$

onde σ_{esc} é a tensão de escoamento e H é a dureza.

No caso de polímeros, consideramos, em uma primeira aproximação, que a dureza seria também proporcional a tensão de escoamento, $H = c \sigma_{esc}$, onde c é uma constante que varia com o material. Desta forma, as tensões para os testes de ponta plana foram escolhidas a partir de uma tensão de

escoamento calculada dos dados obtidos no teste de dureza. Utilizamos essa aproximação para determinar a pressão média que corresponderia à fluência do polímero.

No caso de uma ponta plana

$$F = \sigma \cdot A \quad (33)$$

sendo F a carga aplicada, σ é a tensão média sob o penetrador e A a área de contato calculada que para a ponta cilíndrica plana é de

$$A = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \quad (34)$$

Como o diâmetro da ponta plana é $d = 13,3 \times 10^{-6} \text{m}$, então $A = 130 \times 10^{-12} \text{m}^2$.

A carga máxima aplicada para os polietilenos de baixa densidade foi de 7,5 mN e nos de alta densidade foi de 14 mN. Elas foram calculadas de forma que a pressão média sob o penetrador cilíndrico fosse igual a 2/3 do valor da dureza do material envelhecido por 800 h em UV.

Em cada nanoindentação a carga foi aplicada em 5 segundos, até atingir um certo valor, esta carga máxima foi mantida constante durante 400 segundos e em seguida houve um descarregamento (5 s) até uma carga de 10 % da carga máxima.

O modelo teórico (com 5 elementos) foi ajustado aos dados experimentais e os parâmetro ajustados foram o módulo de elasticidade retardada E_2 , a viscosidade η_2 e h_{ini} , que está relacionado com a inclinação da amostra em relação a ponta plana. O valor do módulo de elasticidade instantâneo E_1 utilizado é o obtido pelo método de Oliver e Pharr e o da viscosidade η_1 é o obtido da derivada dos últimos 100 s em carga máxima usando-se a equação 31.

4.4. Difração de Raios X ^[68, 69, 49]

Ao se incidir um feixe de raios x sobre um sólido, cada um dos átomos espalha os raios que interferem entre si. Este conjunto de interferências construtivas e destrutivas forma um padrão de difração. Se o feixe incidir numa

estrutura ordenada (cristal), as interferências construtivas irão ocorrer em direções bem definidas e as destrutivas nas demais direções. As direções dos raios difratados são determinadas pela rede cristalina, e a intensidade relativa das diferentes difrações, pela estrutura dos átomos na célula.

W. L. Bragg formulou a relação entre estrutura cristalina e a condição para ocorrer difração de raios x no cristal:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (35)$$

sendo λ o comprimento de onda dos raios x, d é a distância interplanar, θ é a metade do ângulo entre o feixe difratado e o transmitido que depende do comprimento de onda λ e da distância d entre os planos.

A técnica de difração de raios x foi empregada para se observar o efeito do envelhecimento no grau de cristalinidade do polietileno de baixa e de alta densidade. Foi usada a geometria Bragg-Brentano (Figura 27). Utilizou-se radiação de cobalto banda $K\alpha$ ($CoK\alpha$) com comprimento de onda $\lambda = 0,179$ nm, varredura de 10° a 80° , velocidade de $1^\circ/\text{minuto}$ e tempo de contagem de 6 s. Foi feita difração das amostras de PEBD e do PEAD não envelhecidas e das amostras com 800 horas de envelhecimento em câmara de QUV.

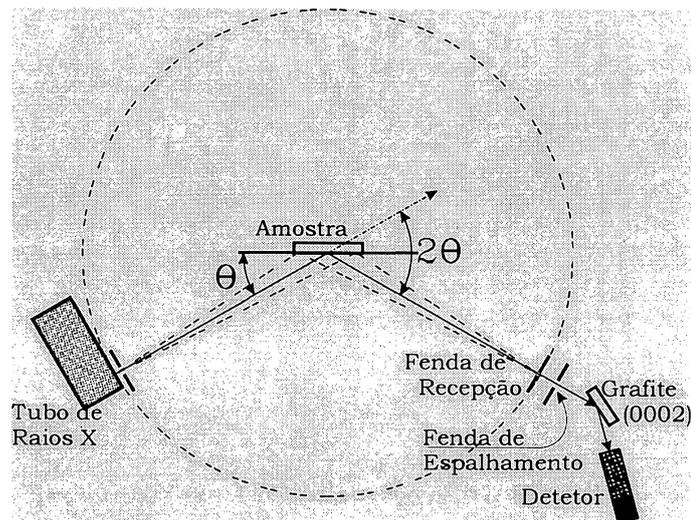


Figura 27: Representação esquemática do difratômetro utilizado na geometria de Bragg-Bretano. O cristal de grafite tem a função de monocromador.

4.5. Microscopia de Infravermelho

A carbonila (C=O) resulta do processo de degradação do polietileno (foto-oxidação). Uma maneira de quantificá-la é usando-se técnica de espectroscopia de infravermelho, FTIR, e medir a quantidade de carbonila através da porcentagem de absorbância em função do número de onda, fazendo-se a integração da área total da banda na região referente à carbonila e da área referente ao CH₂ do polietileno, como pode ser visto na Figura 28 [6]. Desta forma, o índice de carbonila é obtido pela razão entre a área total da banda das carbonilas e a área total da banda referente ao CH₂ [6].

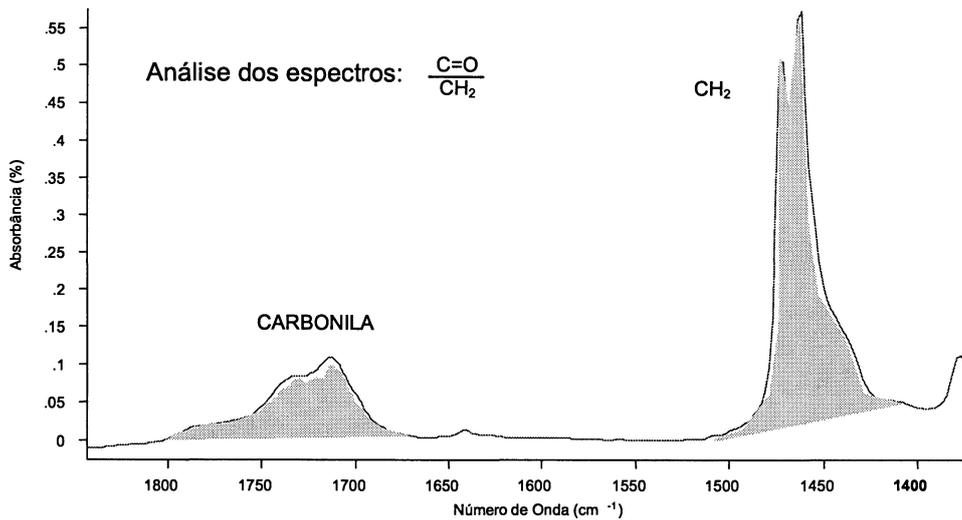


Figura 28: Áreas do espectro utilizadas para avaliar o envelhecimento das amostras [6]

A técnica de ATR (Reflectância Total Atenuada) é utilizada para uma análise não destrutiva de diferentes camadas da amostra. Variando-se o ângulo de incidência e o material do cristal de ATR, varia-se a profundidade de penetração da radiação infravermelha na amostra. A Figura 29 ilustra dois pedaços da amostra pressionados contra as duas faces do cristal.

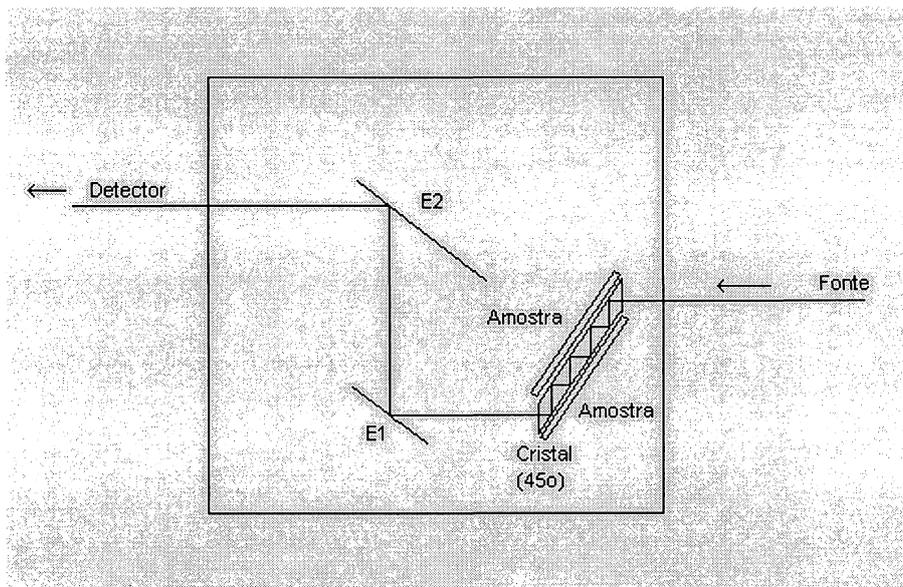


Figura 29: Representação esquemática do acessório de ATR utilizado para análise com infravermelho de várias camadas em diferentes profundidades das amostras. E1 e E2 são espelhos [6].

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta parte do trabalho serão apresentados os resultados obtidos e será feita uma discussão com o objetivo de se entender os mecanismos de deformação de polímeros e os efeitos do envelhecimento nestes mecanismos.

5.1. Validade do método de análise linear viscoelástica com cinco elementos

O método por nós desenvolvido para a análise da viscoelasticidade de polímeros usando-se a técnica de nanoindentação é um modelo simplificado para possibilitar o ajuste dos dados.

Usando o método descrito no Cap. 3 e aplicando-se um carregamento escada, foi obtido que os polímeros apresentam um comportamento linear para tensões médias sob o penetrador de ponta plana com valores menores que um terço de sua dureza, como pode ser visto na Figura 30. O ajuste para os dados que correspondem a tensões maiores fornece valores bem diferentes dos parâmetros viscoelásticos devido à deformação viscoplástica que ocorre a partir desta tensão.

A curva teórica de um carregamento escada é gerada pela soma das equações responsáveis por cada resposta do modelo a uma tensão aplicada (equação 26) segundo o princípio da superposição [11, 70]. Assim

$$h(t) = h_{ini} + \begin{cases} h(t, P_1) & \text{para } 0 < t < t_1 \\ h(t, P_2) & \text{para } t_1 < t < t_2 \\ h(t, P_3) & \text{para } t_3 < t < t_4 \end{cases} \quad (36)$$

onde $h(t,P)$ é dada pela equação 26, P_1, P_2, P_3 são as cargas máximas de cada degrau e t_1, t_2, t_3, t_4 são os tempo dos inícios dos degraus.

O módulo de elasticidade instantâneo E_1 é obtido dos testes de nanoindentação e usando o método de Oliver e Pharr.

O valor da viscosidade η_1 é calculado usando-se a equação 31, onde a derivada da profundidade de penetração pelo tempo é tomada dos últimos 100 s do tempo de retenção em carga máxima.

Varia-se o valor do módulo de elasticidade E_2 para se obter um melhor ajuste da curva teórica com os dados experimentais. Aumentando-se este parâmetro os degraus se aproximam e diminuindo-se, eles se afastam.

Altera-se o valor do tempo de relaxação τ_2 . Este parâmetro é responsável pelo ajuste da parte inicial da curva. Valores menores fazem uma curva mais “quadrada”.

Depois que o formato da curva teórica é verificado ser semelhante ao dos resultados experimentais, varia-se o parâmetro h_{ini} , que desloca toda a curva toda para cima ou para baixo, até que as duas se ajustem.

Uma limitação deste método é que a rugosidade da amostra que deve ser pequena para não interferir nos resultados e para que a dispersão seja menor. Uma grande vantagem é que é possível se medir as propriedades viscoelásticas de filmes finos e de camadas alteradas dos polímeros como no caso deste trabalho. Pode-se, por exemplo, microtomizar a amostra e se medir os parâmetros viscoelásticos da superfície e se comparar com os do interior da mesma.

Este método, assim como a técnica de nanoindentação em polímeros, é essencialmente comparativo e mostrou-se eficiente na análise comparativa de vários tipos de polímeros, desde termorrígidos até elastômeros.

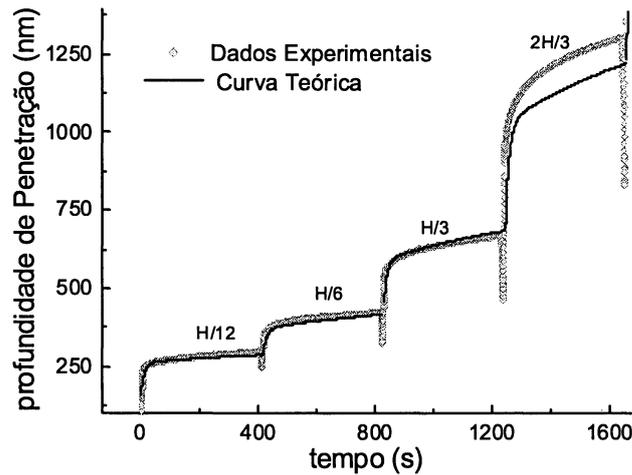


Figura 30: Ajuste do modelo com cinco elementos para dados obtidos num ensaio de fluência do PEBD não envelhecido, sendo indicados os valores das tensões médias sob o penetrador.

Este método foi aplicado no estudo comparativo das amostras de polietileno da baixa e de alta densidades e os resultados obtidos são apresentados na seção 5.3.

5.2. Dureza e Módulo de Elasticidade

5.2.1. PEBD

A dureza (equação 5) e o módulo de elasticidade (equação 10) das amostras envelhecidas e não envelhecida do PEBD foram medidas pela técnica de nanoindentação e método de Oliver e Pharr [51]. Nas Figura 31 e 32 são apresentadas as curvas de carregamento para as amostras de PEBD. A variação de módulo de elasticidade é mostrada na Figura 33 como uma função de profundidade de penetração para amostras envelhecidas em diferentes tempos na câmara de QUV. No caso de tempos de envelhecimento menores que 400 h só foi observado o aumento do módulo de elasticidade em profundidades de penetração menores que $1\ \mu\text{m}$. Com o aumento do tempo de envelhecimento, foi observado um crescente aumento do módulo de

elasticidade correspondentemente, até profundidades de 10 μm . Esta foi a profundidade máxima de penetração para as cargas máximas usadas nos testes. O comportamento da dureza seguiu a mesma tendência que do módulo de elasticidade, como mostrado em Figura 34. As principais diferenças foram observadas durante tempos de envelhecimento maiores ou iguais a 400 h.

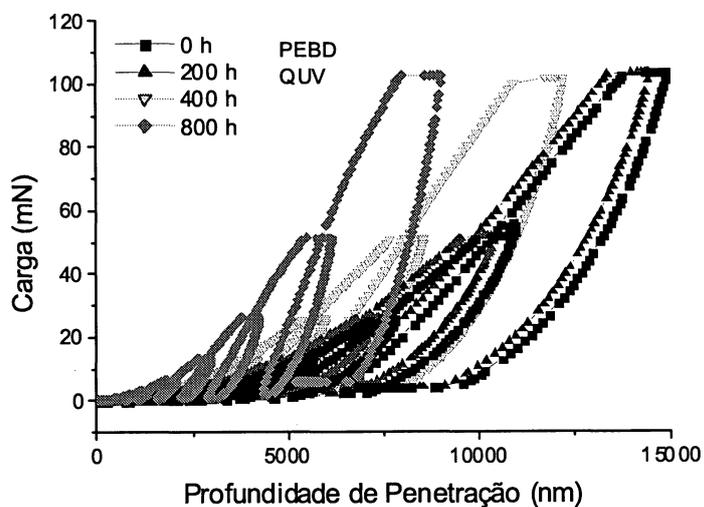


Figura 31: Curvas de carregamento para amostras de PEBD envelhecidas em câmara de QUV

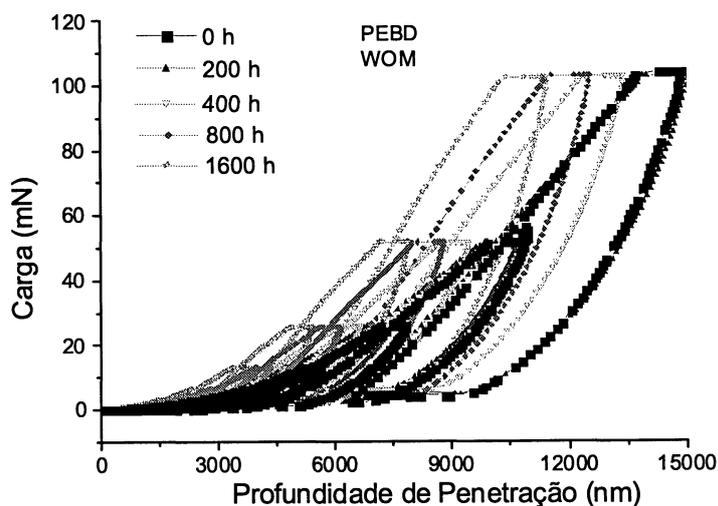


Figura 32: Curvas de carregamento para amostras de PEBD envelhecidas em câmara de WOM

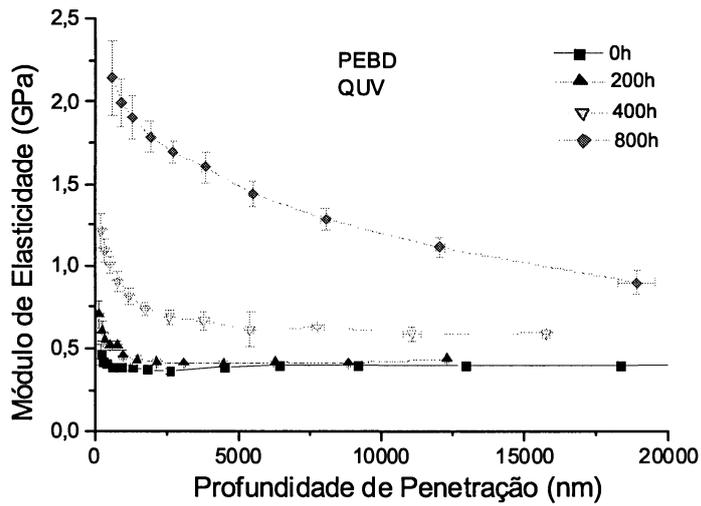


Figura 33: Módulo de elasticidade vs profundidade de penetração, do PEBD envelhecido em QUV.

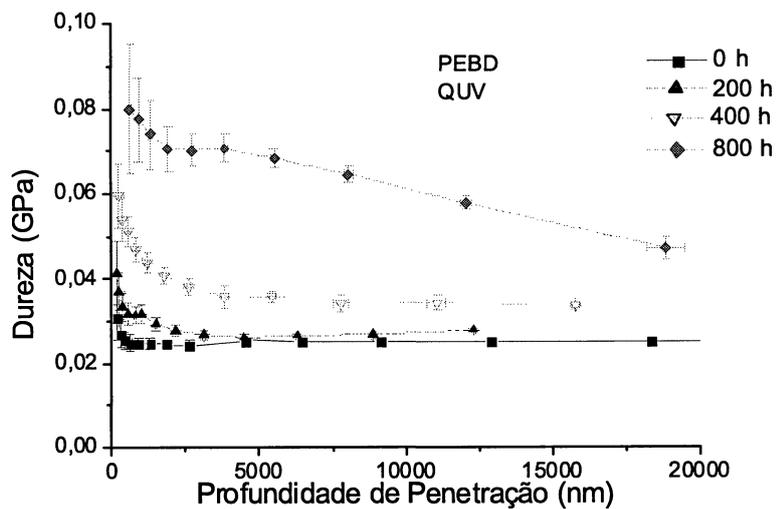


Figura 34: Dureza vs profundidade de penetração do PEBD envelhecido em QUV

Os resultados para o módulo de elasticidade e dureza relativos às amostras envelhecidas na câmara de WOM são mostrados respectivamente nas Figura 35 e 36. Pode ser observado que o aumento nestas propriedades em tempos de envelhecimento diferentes é menos

pronunciado que aqueles obtidos para amostras envelhecidas em QUV. Mesmo assim, um comportamento semelhante foi observado, demonstrando que os efeitos mais fortes são vistos a profundidades menores que 1 μm . Durante tempos de envelhecimento de 400 h os valores medidos foram menores do que aqueles relativos a amostra envelhecida por 400 h em câmara de QUV.

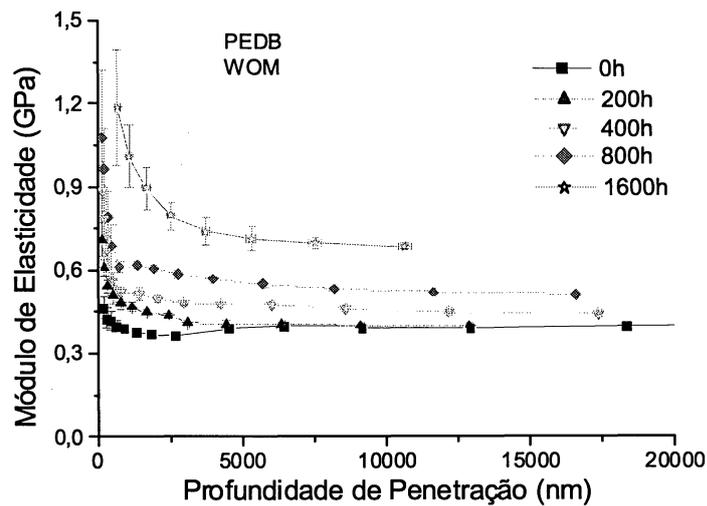


Figura 35: Módulo de elasticidade versus profundidade de penetração do PEBD envelhecido em WOM

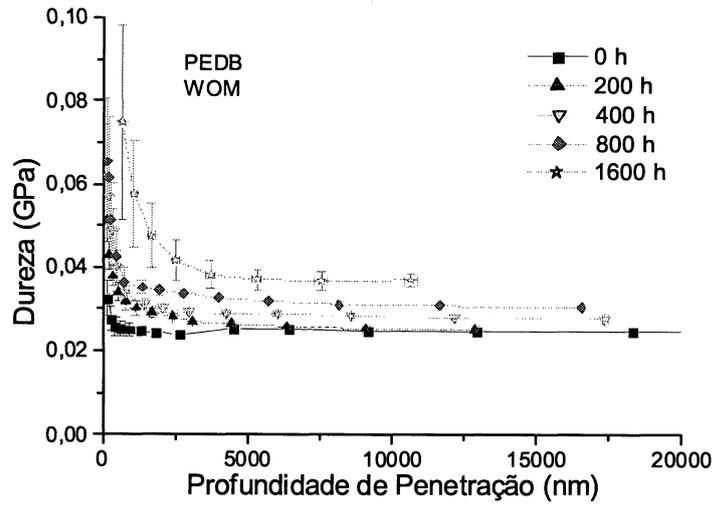


Figura 36: Dureza vs profundidade de penetração do PEBD envelhecido em WOM

As Figura 37 e 38 comparam a variação do módulo de elasticidade e da dureza para penetrações de 500 nm para diferentes tempos de envelhecimento em câmaras de WOM e de QUV. Pode ser observado que o efeito mais pronunciado do QUV em relação ao WOM começa a aparecer para amostras com 400 horas de envelhecimento.

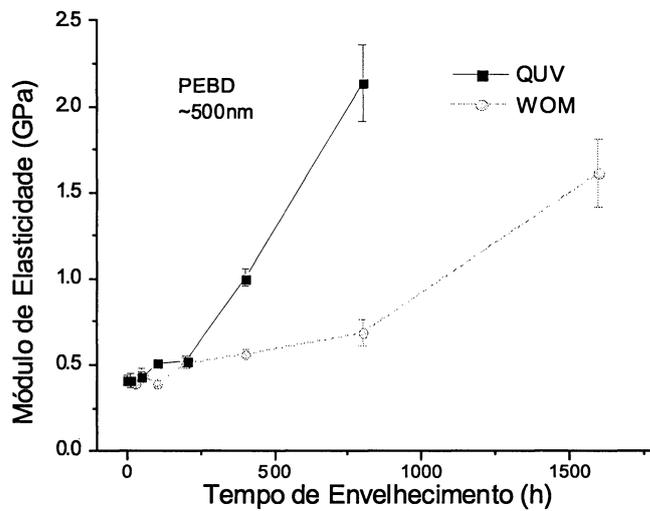


Figura 37: Módulo de elasticidade vs tempo de envelhecimento do PEBD

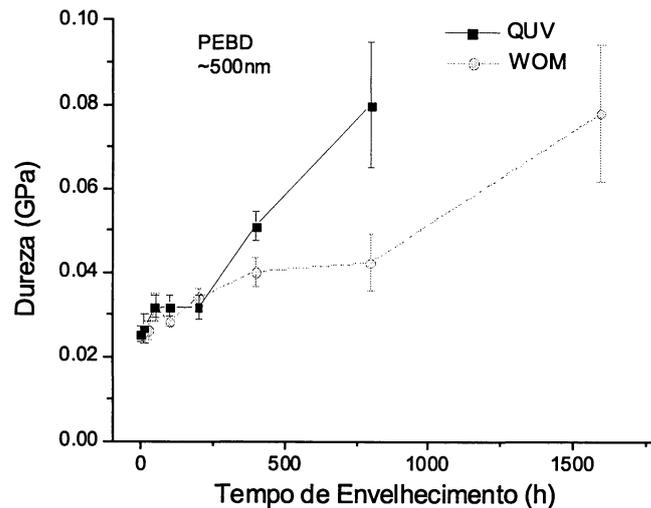


Figura 38: Dureza vs tempo de envelhecimento do PEBD

As curvas de tempos de envelhecimento de 12 h, 25 h e 50 h não são mostradas em todos os gráficos porque são praticamente idênticas àquelas da amostra original (não envelhecida).

O módulo de elasticidade instantâneo E_1 está relacionado com a deformação das ligações covalentes da cadeia principal do polímero em torno de sua posição de equilíbrio. Com o aumento da reticulação ou da cristalinidade do polímero, seu valor aumenta, pois esta deformação irá requerer uma tensão maior para ocorrer. Na Figura 37 pode ser observado que com o aumento do tempo de envelhecimento há um aumento do valor do módulo de elasticidade dos PEBD. Este aumento pode estar relacionado tanto com o aumento da cristalinidade quanto com o aumento da reticulação do polímero. Ele é mais forte nas amostras envelhecidas em câmara de QUV do que em WOM. A amostra envelhecida 800 horas em QUV tem módulo seis vezes maior do que a não envelhecida, enquanto que a envelhecida 800 horas em WOM tem módulo somente 3,5 vezes maior.

5.2.2. PEAD

Foram medidas a dureza e o módulo de elasticidade das amostras de PEAD usando-se nanoindentação e o método de Oliver e Pharr [51]. Na Figura 39 é mostrada a variação da carga aplicada pela profundidade de penetração da ponta nas amostras envelhecidas em tempos diferentes na câmara de QUV e na Figura 40 para as amostras envelhecidas em câmara de WOM. Para tempos de envelhecimento menores que 100 horas em câmara de WOM o valor da dureza (Figura 41) permanece praticamente constante não se diferenciando da amostra não envelhecida. O mesmo acontece em relação ao módulo de elasticidade, Figura 42. Pode ser observado que com o aumento do tempo de envelhecimento há um aumento do valor tanto do módulo de elasticidade quanto da dureza nestas amostras. Nas Figura 41 e 42, observe-se que o efeito do envelhecimento pode ainda ser observado mesmo a profundidades maiores que 10 μm nas amostras que permaneceram mais tempo na câmara.

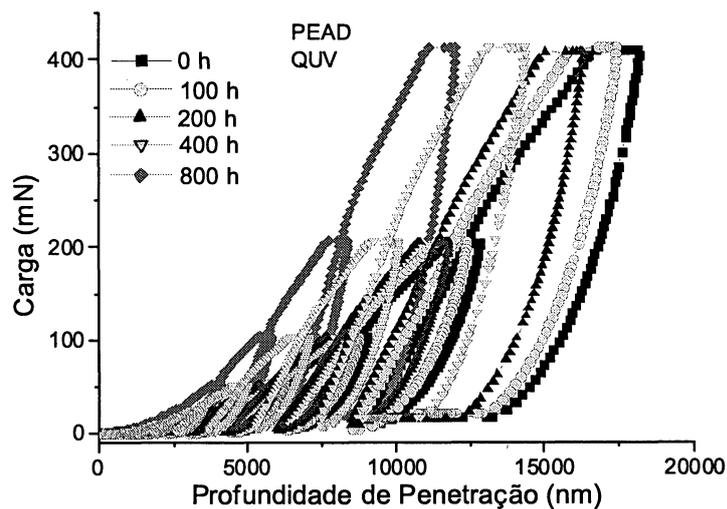


Figura 39: Curvas de carregamento para amostras de PEAD envelhecidas em câmara de QUV

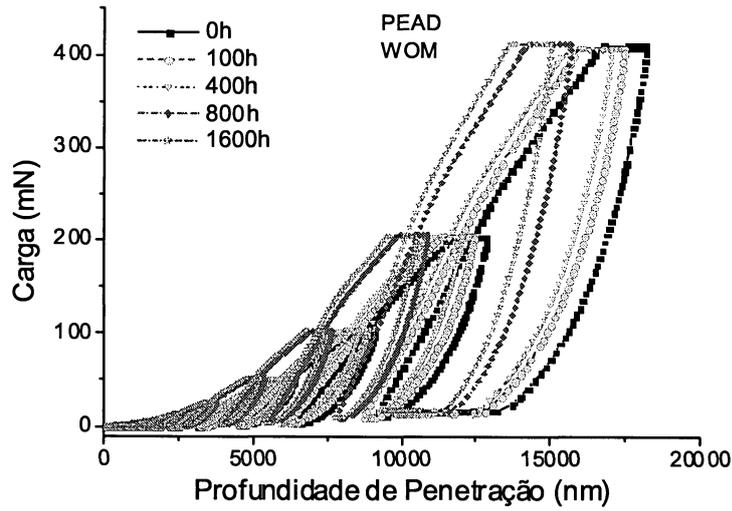


Figura 40: Curvas de carregamento para amostras de PEAD envelhecidas em câmara de WOM

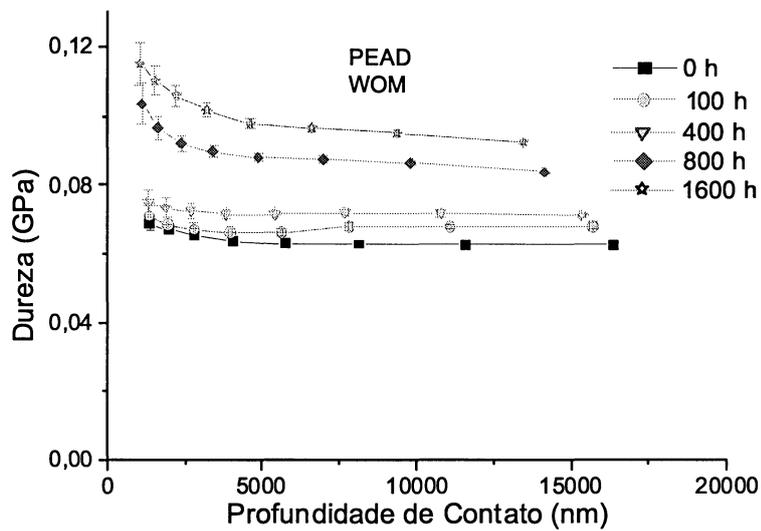


Figura 41: Dureza em função da profundidade de penetração das amostras de PEAD envelhecidas em câmara de WOM

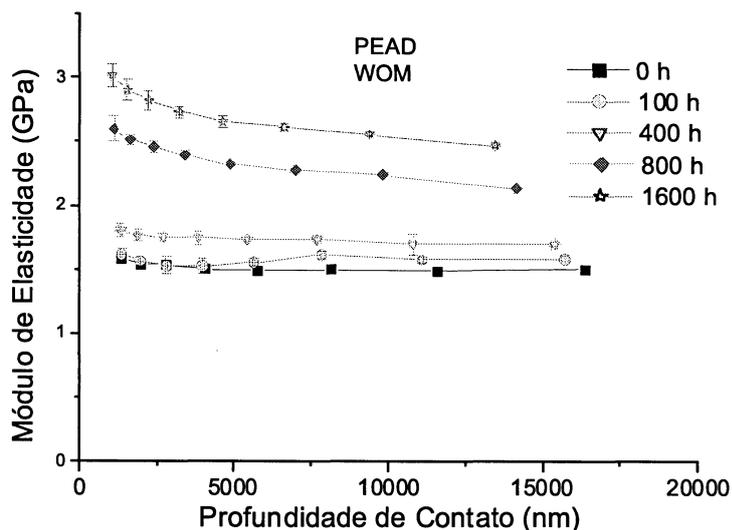


Figura 42: Módulo de elasticidade em função da profundidade de penetração das amostras de PEAD envelhecidas em câmara de WOM

Os resultados de dureza e de módulo de elasticidade relativos às amostras envelhecidas em câmara de QUV estão nas figuras a seguir. Nas Figura 43 e 44, pode ser observado que o efeito do envelhecimento na câmara de QUV é mais efetivo que o em câmara de WOM, pois a amostra que permaneceu 400 horas em câmara de QUV apresenta valor de dureza e de módulo de elasticidade maior do que o da envelhecida em câmara de WOM. Observa-se que este comportamento permanece o mesmo para profundidades de penetração da ponta na amostra superiores a 10 μm .

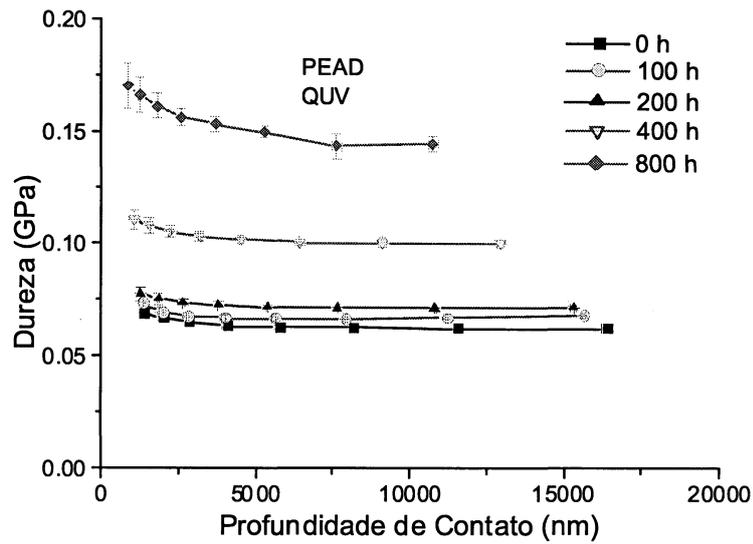


Figura 43: Dureza em função da profundidade de penetração das amostras de PEAD envelhecidas em câmara de ultravioleta.

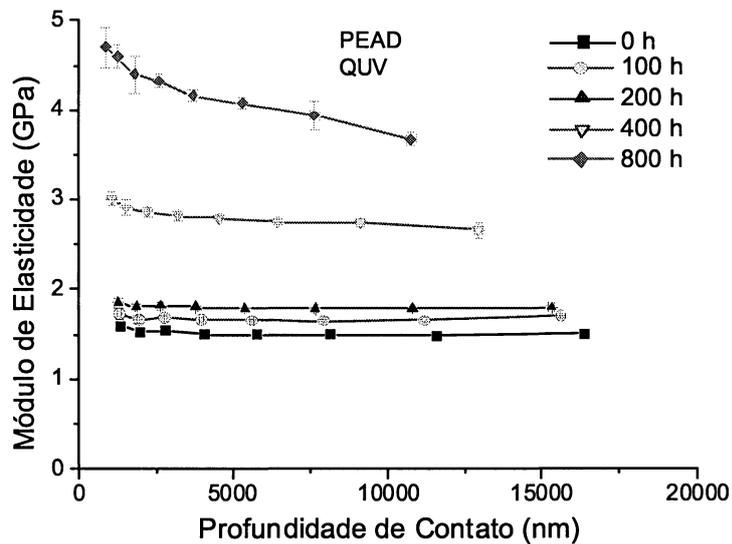


Figura 44: Módulo de elasticidade em função da profundidade de penetração das amostras de PEAD envelhecidas em câmara de ultravioleta.

Na Figura 45 e na Figura 46 tem-se a comparação entre a variação da dureza e do módulo de elasticidade para profundidade de penetração da ordem

de 500 nm, para as amostras de PEAD envelhecidas em câmara de QUV e de WOM. Fica claro que a degradação causada na câmara de QUV é bem maior do que na câmara de WOM e as principais diferenças aparecem a partir de 200 horas de envelhecimento.

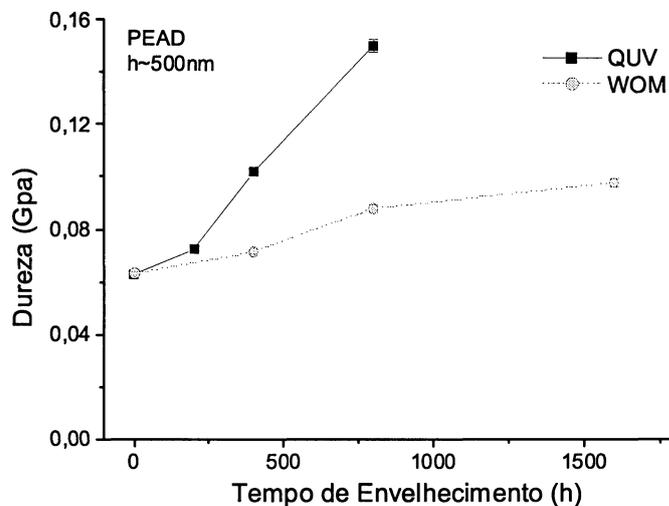


Figura 45: Dureza pelo tempo de envelhecimento das amostras de PEAD para profundidade de aproximadamente 500 nm.

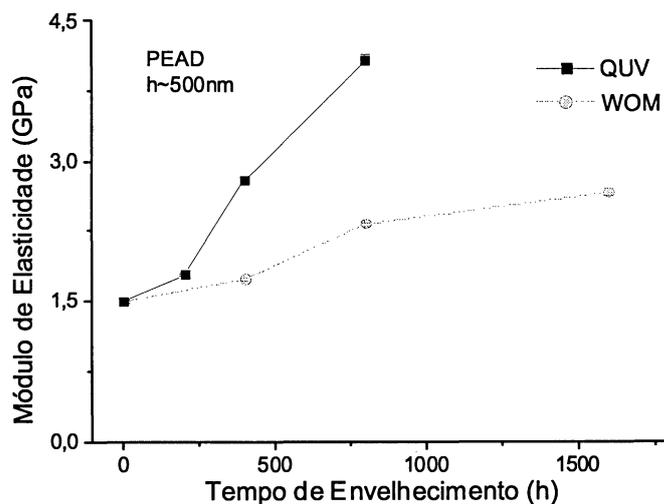


Figura 46: Módulo de elasticidade pelo tempo de envelhecimento das amostras de PEAD para profundidade de aproximadamente 500 nm

As curvas das amostras, com tempo de envelhecimento menor do que 100 horas, não são apresentadas nos gráficos, pois se comportaram de maneira muito parecida com a amostra não envelhecida. Para tais tempos de envelhecimento, os efeitos são pequenos e ficam concentrados na superfície, estando dentro da barra de erro das medidas.

Nas Figura 47 a 50 são apresentadas as micrografias das amostras de polietileno não envelhecidas e envelhecidas. As amostras envelhecidas de PEAD apresentam menor quantidade de trincas do que as do PEBD. Assim, elas são mais resistentes às intempéries.

Uma das prováveis causas do crescimento das trincas está relacionada com processos de fadiga térmica e com o gradiente do coeficiente de expansão térmica nestas amostras suposto pela análise do gradiente do módulo de elasticidade. O processo de envelhecimento é composto por luz, umidade e variação de temperatura. A luz e a umidade são responsáveis pelo gradiente do módulo de elasticidade observado nas amostras envelhecidas. Supondo que este gradiente esteja relacionado com um gradiente do coeficiente de dilatação térmica do polímero, então a variação de temperatura que ocorre dentro das câmaras de envelhecimento causará uma tensão residual nas amostras. Esta tensão associada com as variações na temperatura, que ocorre de forma cíclica, provocará a propagação das trincas nestas amostras. Isto pode ser uma das causas da diminuição da tenacidade à fratura das amostras com o aumento do tempo de envelhecimento.

Durante os ciclos térmicos, as amostras de polietileno aumentam e diminuem seu volume através de dilatação. Em condições de deformação não-permanentes, a deformação instantânea deve ser quase a mesma tanto para o interior quanto para a superfície da amostra. Quando os módulos de elasticidade são diferentes, tensões residuais podem ser criadas quando a amostra é deformada. Nossos resultados mostraram que o módulo de elasticidade no interior chega a ser quatro vezes menor que o da superfície

(amostra de PEBD envelhecida 800 horas em câmara de QUV) e, por conseguinte, para qualquer variação da temperatura a tensão criada com a dilatação pode ser muito alta. Considerando uma pequena deformação na amostra inteira, as tensões geradas devido aos módulos de elasticidade diferentes em diferentes níveis são altas o suficiente para fraturar a região superficial do material. Foi verificado que as superfícies das amostras altamente envelhecidas apresentam trincas bem definidas. As amostras tanto de polietileno de baixa quanto de alta densidades envelhecidas em QUV não apresentaram trincas visíveis durante tempos envelhecendo menores que 400 horas. Nestas amostras algumas trincas com pouca profundidade são visíveis. As trincas podem ser correlacionadas com a indução de fraturas na superfície pelo processo de envelhecimento associado ao ciclo térmico. Apesar do fato de que a dureza também tenha aumentado, indicando um aumento na resistência a deformação do polímero, as tensões podem ter sido altas o bastante para começar trincando algum ponto da superfície. A continuação do ciclo térmico levou a um aumento contínuo do módulo de elasticidade da superfície, promovendo propagação lenta das trincas como visto nas amostras mais envelhecidas [1,9].

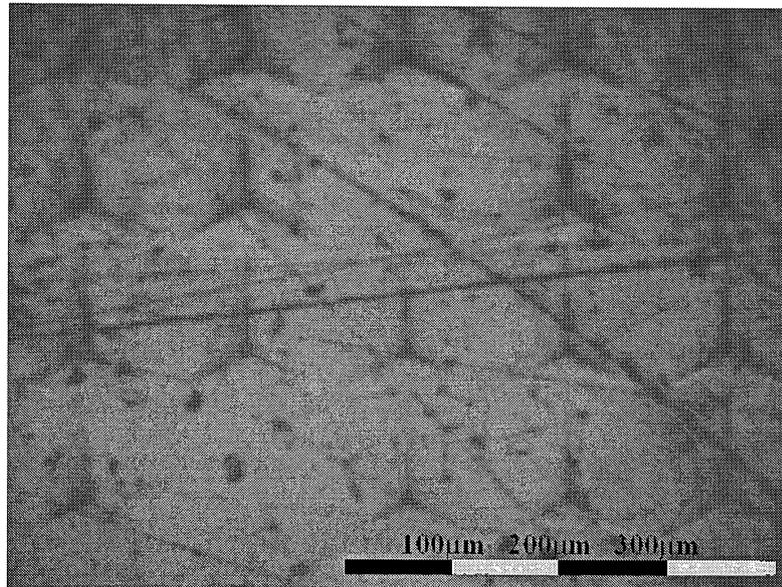


Figura 47: Microscopia ótica de uma amostra de PEBD não envelhecida

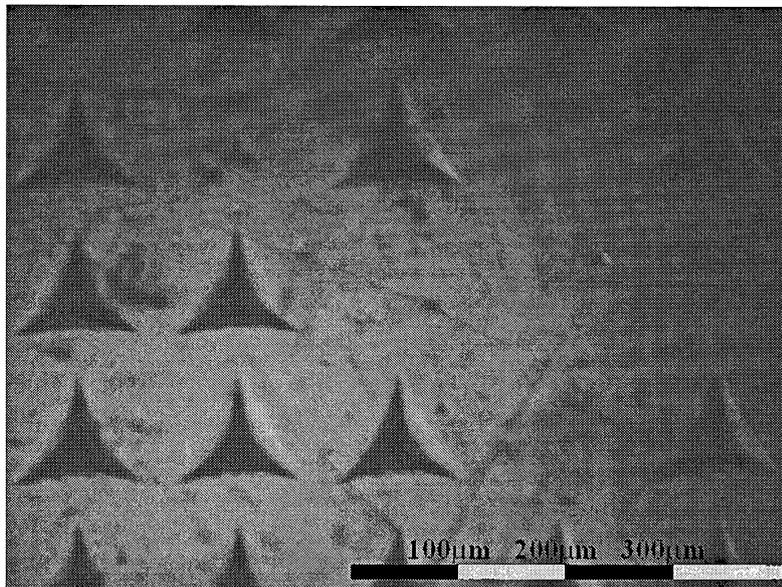


Figura 48: Imagem obtida por microscopia ótica de uma amostra de PEAD não envelhecida

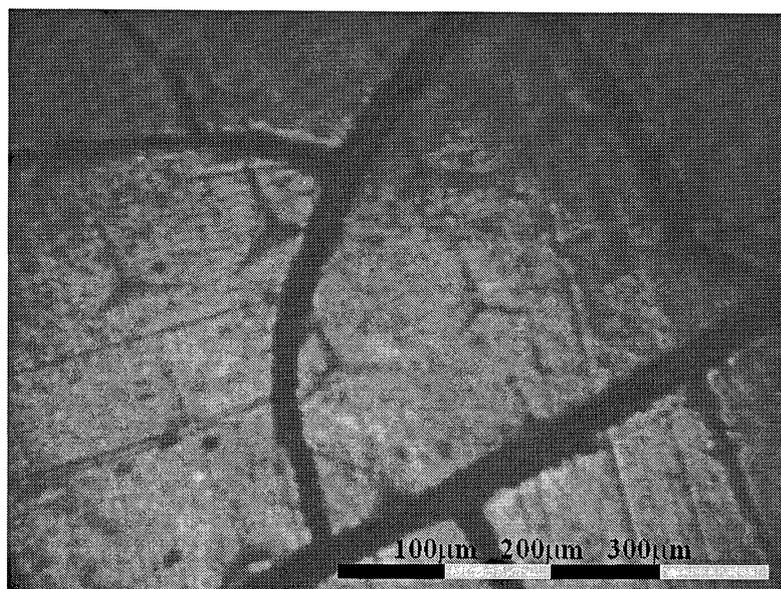


Figura 49: Micrografia da amostra de PEBD envelhecida por 800 horas em câmara de ultravioleta.

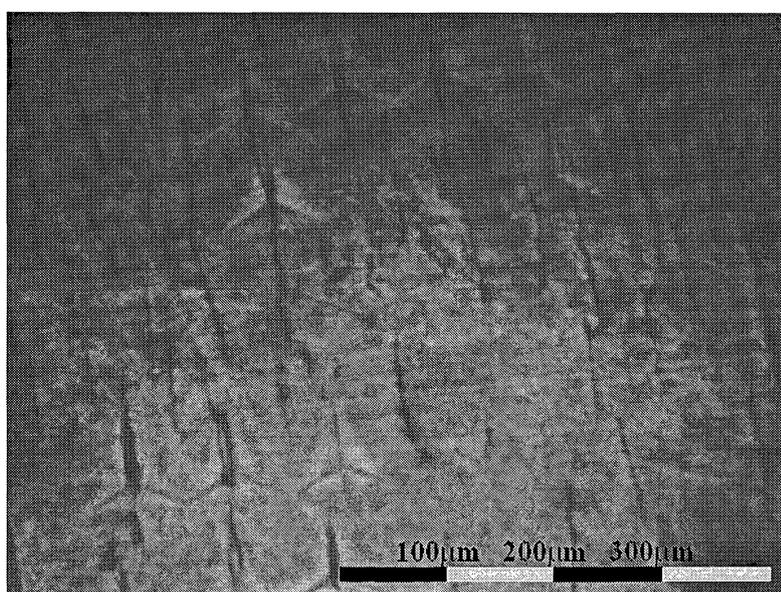


Figura 50: Micrografia da amostra de PEBD envelhecida 1600 horas em câmara WOM.

Além disso, a ocorrência simultânea de modificações químicas como oxidação e reticulação contribui ao desenvolvimento de tensão superficial e trincamento [6]. As Figura 49 e 50 foram obtidas com o microscópio óptico e ilustram as trincas superficiais e as nanoindentações das amostras de PEBD

envelhecidas por 800 horas na câmara de QUV e 1600 horas na câmara de WOM, respectivamente. Os efeitos observados indicam que um grau mais alto de reticulação deve ter sido alcançado na câmara de QUV, criando tensões mais altas que resultaram em trincamento severo em todas as direções. Na Figura 51 é observada a amostra de PEAD envelhecidas por 800 horas na câmara QUV. Provavelmente esta amostra apresenta uma menor quantidade de trincas devido a menor variação do módulo de elasticidade do que o observado nas amostras de PEBD. Desta forma, as tensões residuais provocadas são muito menores do que as que ocorrem no PEBD e portanto a densidade de trincas é bem menor.

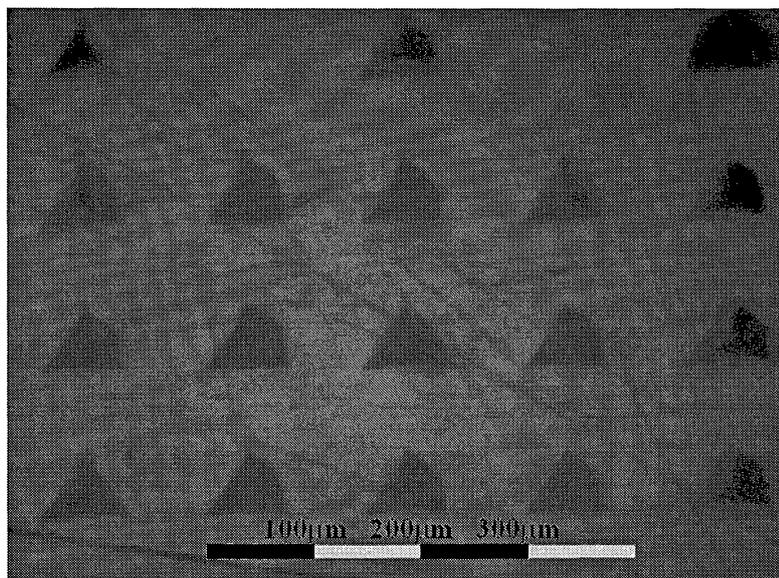


Figura 51: Micrografia da amostra de PEAD envelhecida 800 horas em câmara de ultravioleta

O efeito de propriedades mecânicas no desempenho elétrico de polietileno foi estudado por David et al [71] que observou que amostras de PEBD com tensões residuais de 8 a 9 MPa apresentam um desempenho diferente que aquele de amostra com tensões residuais de 5 - 6 MPa. Estes resultados mostraram que até mesmo quando nenhuma trinca é visível na superfície, o aumento nas tensões residuais induzidas pelo envelhecimento é um fator importante no comportamento elétrico do polietileno como um isolante.

5.3. Propriedades Viscoelásticas

Para se obter as propriedades viscoelásticas, tais como a viscosidade, foi usada a técnica de nanoindentação com ponta plana e os dados foram analisado com o método de análise viscoelástica por nós desenvolvido conforme descrito na seção 5.1.

5.3.1. PEBD

A viscosidade do polímero está relacionada com a possibilidade de movimento relativo entre suas cadeias. Como um dos efeitos do envelhecimento é a reticulação do polímero, então é esperado que a viscosidade dos polímeros envelhecidos seja maior do que a do não envelhecido. Na Figura 52 pode ser observada uma maior variação da viscosidade nas amostras envelhecidas em câmara de QUV do que em WOM. A lâmpada da câmara de QUV apresenta mais energia na parte do espectro necessária para quebrar as ligações covalentes C-H encontradas no polímero do que a de WOM, então como há mais energia para a quebra destas ligações, haverá mais radicais livres que serão responsáveis pelo ponteamto das cadeias do polietileno de baixa densidade. Desta forma, os polímeros envelhecidos em câmara de QUV terão comportamento mais viscoso, para um mesmo tempo de envelhecimento, que os envelhecidos em WOM.

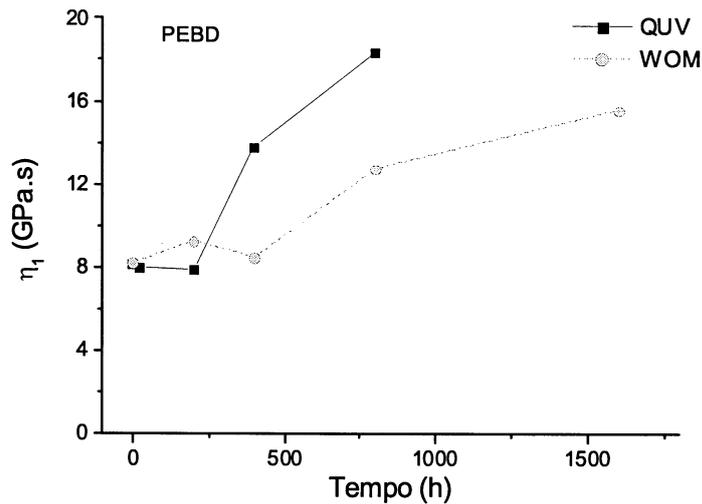


Figura 52: Viscosidade do amortecedor η_1 pelo tempo de envelhecimento das amostras de PEBD obtido pelo modelo com cinco elementos

O ajuste das curvas para as regiões de baixo tempo de relaxação, que correspondem aos parâmetros η_2 e E_2 , apresentou um desvio significativo em relação aos dados experimentais na maioria dos casos. Assim, apesar dos resultados seguirem o mesmo comportamento observado para η_1 , isto é, um aumento do parâmetro com o tempo de envelhecimento e um maior aumento para as amostras envelhecidas em câmara de ultravioleta, os parâmetros η_2 e E_2 não podem ser considerados significativos para uma análise correta dos processos que ocorrem em tempos de relaxação pequenos.

Na Figura 53, observa-se que há uma maior variação na viscosidade referente aos processos de curto prazo, η_2 , com o envelhecimento do que no caso da viscosidade η_1 . Esse parâmetro, η_2 , está relacionado com o módulo de elasticidade retardada, E_2 , (Figura 54) e seus efeitos podem ser observados para tempos correspondentes ao início do processo de retenção de carga, por um curto período. O ajuste da parte inicial da retenção de carga é difícil de ser realizado com este modelo. Pode ser observado também que o módulo de elasticidade retardado aumenta com o aumento do tempo de envelhecimento,

sendo que há maior variação para as amostras envelhecidas em câmara de QUV. Todavia a análise destes parâmetros, η_2 e E_2 , não pode ser considerada de grande validade para a interpretação dos processos de envelhecimento.

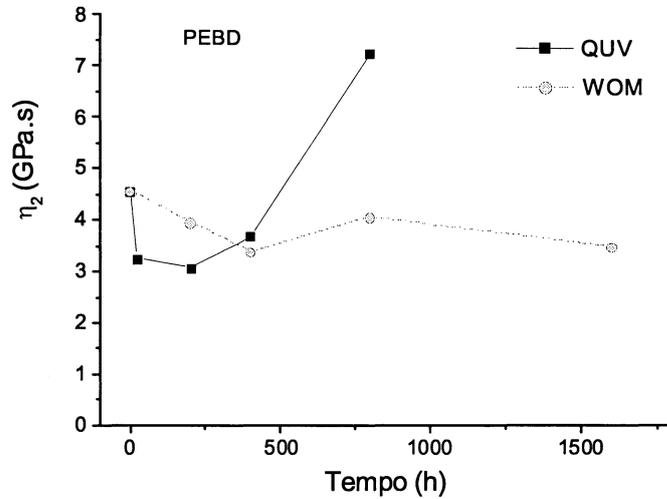


Figura 53: Viscosidade do amortecedor η_2 em função do tempo de envelhecimento das amostras de PEBD

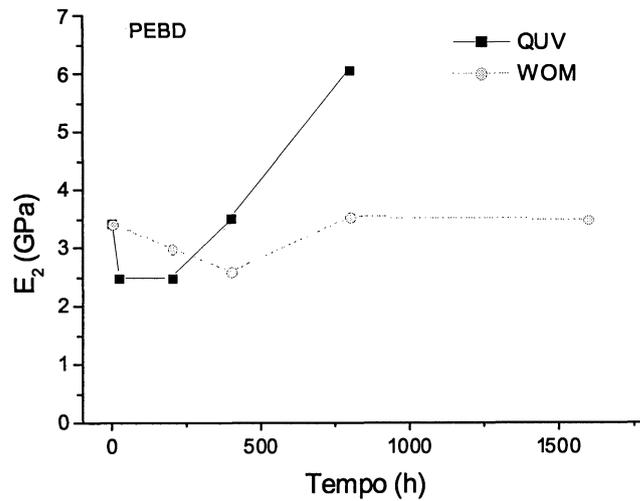


Figura 54: Módulo de elasticidade retardada, E_2 , em função do tempo de envelhecimento para as amostras de PEBD

5.3.2. PEAD

A viscosidade das amostras de PEAD envelhecidas aumentou com o aumento do tempo de envelhecimento como pode ser visto na Figura 55. A amostra envelhecida por 1600 horas em WOM tem valor de viscosidade quase 6 vezes maior que o da não envelhecida enquanto que a envelhecida por 400 horas em QUV apresentou um valor 3,5 vezes maior que a não envelhecida. A amostra envelhecida 800 h em câmara de QUV apresenta um desvio que pode estar relacionado com a região onde foram feitas as indentações e não pode ser refeita devido a problemas com o sistema de ar condicionado do nanoindentador.

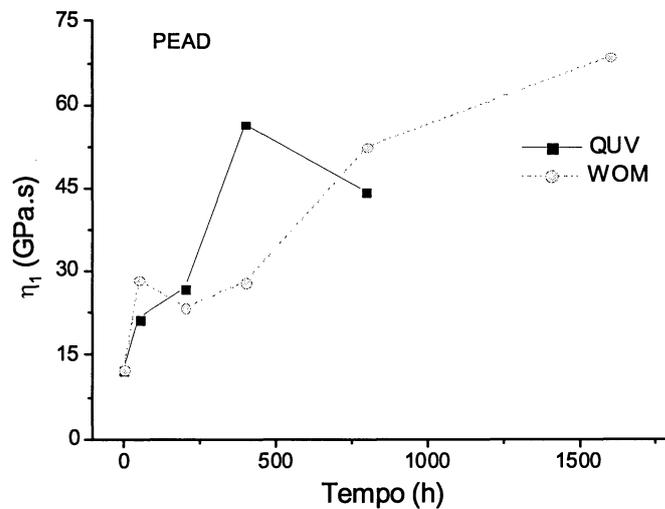


Figura 55: Viscosidade do amortecedor η_1 em função do tempo de envelhecimento das amostras de PEAD

A viscosidade retardada, como pode ser visto na Figura 56, apresentou também um aumento com o aumento do tempo de envelhecimento. Para tempo de envelhecimento de 800 horas, observa-se que para a amostra envelhecida em câmara de QUV o valor chega a ser 4 vezes maior que o da amostra não envelhecida e para a amostra envelhecida em câmara de WOM, 2,5 vezes.

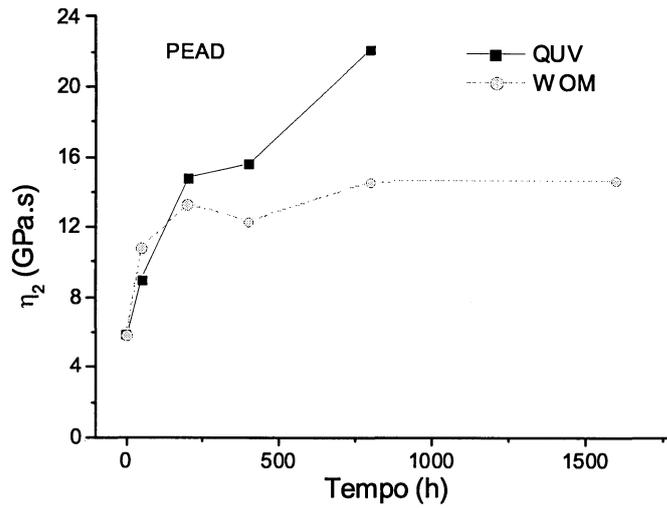


Figura 56: Viscosidade do amortecedor 2 em função do tempo de envelhecimento das amostras de PEAD

O mesmo comportamento pode ser observado na Figura 57 quanto ao módulo de elasticidade retardado. Neste caso, o valor para a amostra envelhecida 800 horas em QUV é 6 vezes maior que o da não envelhecida enquanto que a envelhecida 800 horas em WOM apresentou um valor 3 vezes maior. Observa-se também que há uma tendência de η_2 e E_2 saturarem nas amostras envelhecidas em WOM.

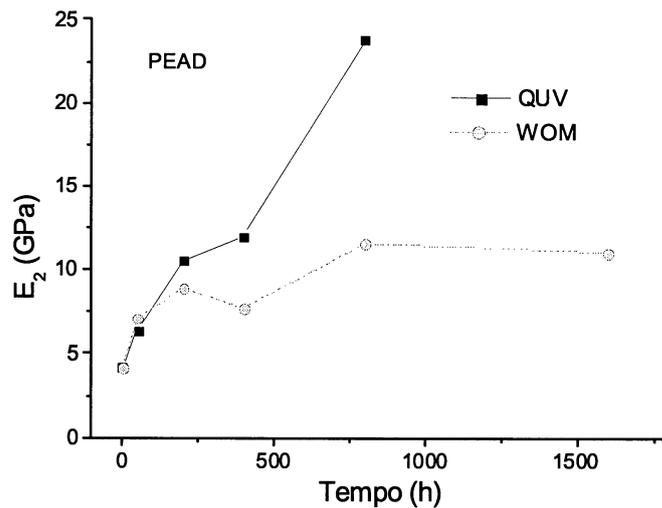


Figura 57: Módulo de elasticidade retardada em função do tempo de envelhecimento das amostras de PEAD

O módulo de elasticidade instantâneo, E_1 , como pode ser visto na Figura 46, teve um aumento de 3 vezes para as amostras envelhecidas em QUV e de 2 vezes para as envelhecidas em WOM.

5.4. Difração de Raios X

Na Figura 58 pode ser observado que a superfície da amostra de PEAD envelhecida em câmara de QUV por 800 horas apresentou-se mais cristalina do que as outras amostras, com a amplitude do “pico” amorfo do difratograma de raios X quase igual a zero, enquanto que a amplitude do pico amorfo da região interior dessa amostra é bem significativa. O grau de cristalinidade da superfície do PEAD não envelhecido é 1,43 vezes maior que do PEBD não envelhecido.

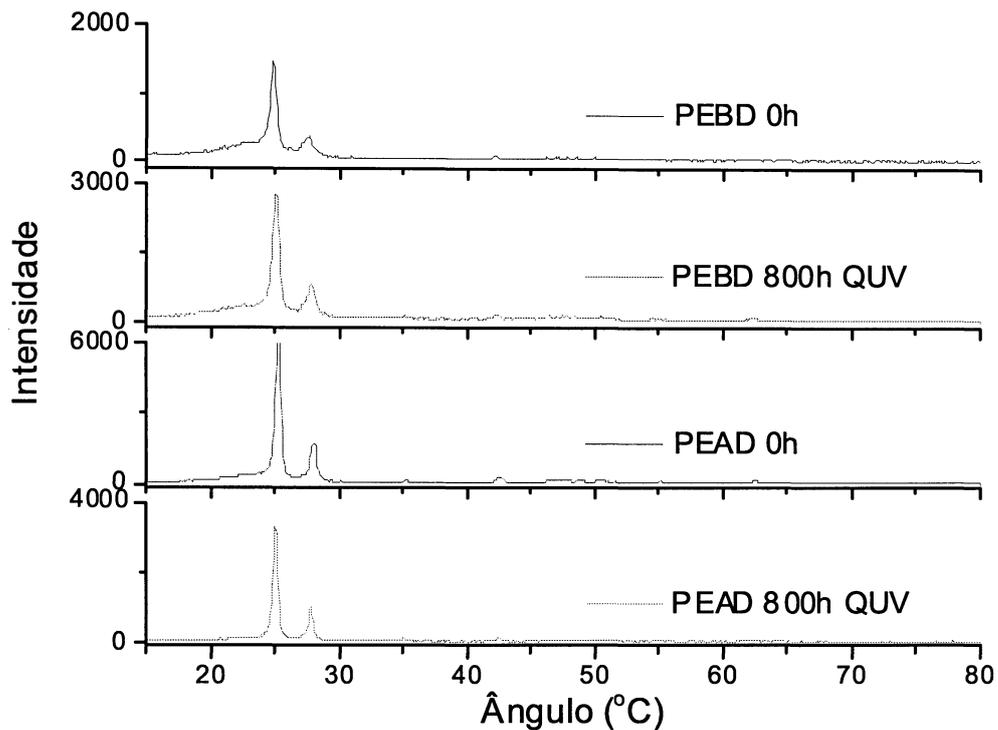


Figura 58: Difratogramas de raios x das superfícies das amostras de polietileno.

Tabela 4: Grau de cristalinidade das amostras envelhecidas por 800 h em QUV em relação a não envelhecida

Valor relativo do grau de cristalinidade das amostras	0 horas Superfície da amostra	800 horas em QUV Centro da amostra (~ 500 μm)	800 horas em QUV Superfície da amostra
PEBD	1	1,13	1,28
PEAD	1	1,05	1,43

Foi verificado que o envelhecimento causa um aumento no grau de cristalinidade dos polietilenos. Na Tabela 4 pode ser observado que no PEBD, o grau de cristalinidade da amostra envelhecida 800 h em QUV aumentou 1,28 vezes em relação ao polímero não envelhecido, enquanto que no PEAD o

aumento do grau de cristalinidade, para as mesmas condições de envelhecimento foi de 1,43 vezes. É interessante ressaltar também que este aumento foi maior em relação ao interior da amostra do que o ocorrido na amostra do PEBD.

Os raios ultravioletas podem provocar a quebra das cadeias poliméricas formando radicais livres. Estes radicais podem causar a reticulação do polímero ou podem oxidar, provocando a cisão das cadeias e formando as carbonilas (C=O). No segundo caso, as cadeias do polietileno ficam menores e polares e, como ele se encontra acima de sua temperatura de transição vítrea, as cadeias conseguem se mover se organizando e aumentando os cristalitos pré-existentes no polímero. Assim, há um aumento do grau de cristalinidade[6].

No PEAD, o aumento da cristalinidade ficou mais concentrado na superfície do que no PEBD. Isto porque é mais difícil o oxigênio se difundir e os UV penetrar no PEAD, que é mais denso, do que pelo PEBD, com o mesmo tempo e tipo de envelhecimento. Desta forma, o efeito da cristalinidade na superfície é menor no PEBD, mas no interior da amostra é maior, mostrando que a cristalização causada nestas amostras é mais profunda.

O aumento da cristalinidade observado para a região interna das amostras seccionadas a uma profundidade de 500 μm dos polietilenos envelhecidos por 800 horas em câmara de QUV, não pode ser explicado exclusivamente pelos efeitos dos raios ultravioletas, pois a intensidade de radiação UV a esta profundidade é bastante pequena, cerca de 0,082 vezes menor do que a intensidade na superfície [72]. Como no processo de envelhecimento houve aumento cíclico da temperatura, ele teve características de tratamento térmico. Sendo que a temperatura de transição vítrea do polietileno é de aproximadamente $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, o fato das amostras passarem longo tempo em temperatura mais elevada nas câmaras de envelhecimento produziu o crescimento dos cristalitos e conseqüente aumento do grau de cristalinidade da amostra como um todo.

5.5. Relação de Propriedades Mecânicas com as Propriedades Química e Estrutural

Na Figura 59 está representada a variação do índice de carbonila em função da profundidade para a amostra de PEBD envelhecida 400 h em câmara de WOM. Para se expandir o limite de alcance do ATR, que é de 0,33 μm para 1,16 μm , e se analisar camadas mais internas da amostra, J. Gulmine [6] utilizou a microtomia para obter fatias com espessura da ordem de 10 μm em diferentes profundidades do polímero. Assim, foi possível a análise da degradação de camadas mais internas.

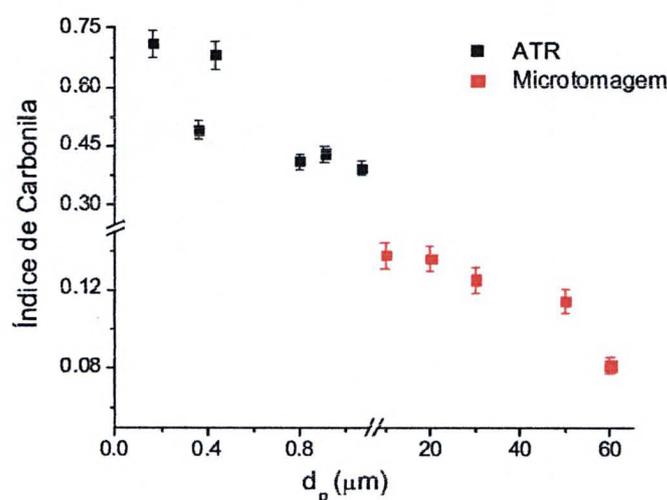


Figura 59: Perfil de oxidação do PEBD envelhecimento por WOM durante 400 horas, analisado por diferentes técnicas [6].

Na Figura 59, pode ser observado que o índice de carbonila na superfície da amostra de PEBD envelhecida 400 horas em WOM é 1,75 vezes superior ao referente a profundidade de 500 nm e 8,75 vezes superior ao relacionado com a profundidade de 60 μm .

Foi observada uma correlação entre as propriedades nanomecânicas e a degradação química dos polímeros. Tanto as propriedades nanomecânicas quanto o índice de carbonila, mostrados na Figura 60, indicam que a

degradação do PEBD começa após 100 h de envelhecimento, enquanto que para o PEAD as modificações são observadas a partir de 200 h. O efeito do envelhecimento em câmara QUV é aproximadamente duas vezes mais agressivo que o feito em WOM durante tempos longos de exposição, como 800 h. Verificou-se também que as propriedades mecânicas variam com profundidade de forma semelhante ao verificado para o perfil de degradação químico observado determinado por FTIR [48].

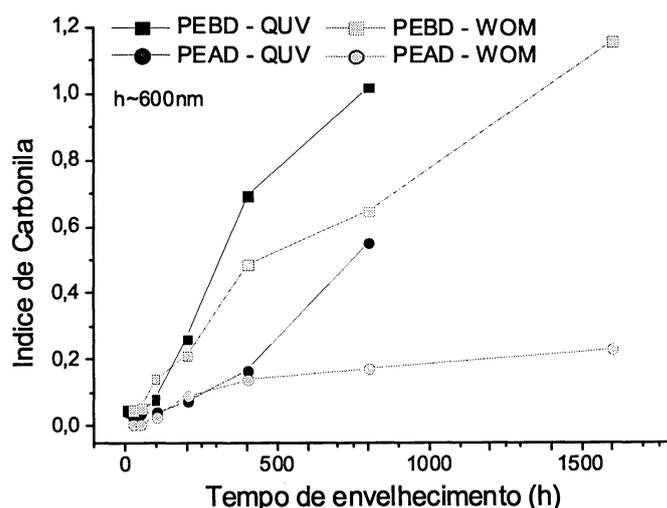


Figura 60: Índice de carbonila versus tempo de envelhecimento das amostras de polietileno para uma profundidade de 600 nm.

5.6. Comparação entre PEBD e PEAD

Como pode ser visto na Figura 61, a variação do valor da dureza, para um mesmo tempo de envelhecimento, foi maior nas amostras envelhecidas em câmara de ultravioleta do que nas envelhecidas em WOM e foi maior nas amostras de PEBD do que nas de PEAD. Quando a ponta do nanoindentador penetra na amostra de PEBD, a quantidade de cadeias que são deslocadas é menor do que no PEAD, portanto a dureza também é menor. A degradação do polímero causa um aumento na cristalinidade e, portanto uma maior organização das cadeias. Desta forma, para a ponta provocar deformação nas

amostras mais envelhecidas será preciso deformar uma maior quantidade de cadeias, para isto é necessário mais energia e, portanto o valor da dureza será maior. Como nas amostras de PEBD as cadeias estão mais separadas, a degradação causa uma maior variação do volume livre em relação às amostras não envelhecidas do que no PEAD nas quais as cadeias já estão mais próximas.

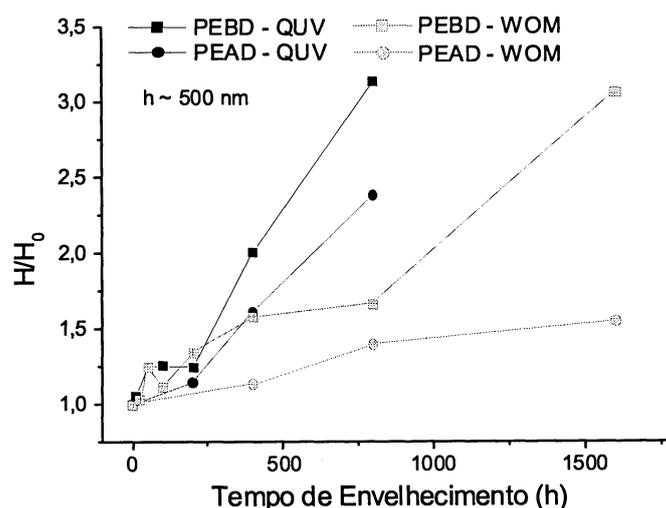


Figura 61: Dureza relativa das amostras de polietileno em função do tempo de envelhecimento. H_0 é a dureza das amostras não envelhecidas.

O mesmo comportamento foi observado no valor do módulo de elasticidade (Figura 62). Como as amostras de PEBD têm maior quantidade de volume livre, quando ocorre a degradação, há um aumento da cristalinidade e, portanto, uma diminuição do volume livre e conseqüente aumento do módulo de elasticidade. Este efeito é mais forte nas amostras de PEBD do que nas de PEAD, pois como o último é mais cristalino, há menor quantidade de volume livre e a variação causada pela degradação será menos significativa.

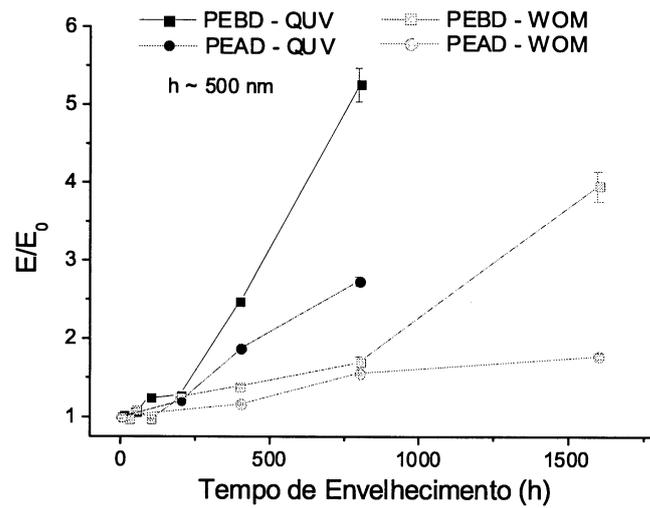


Figura 62: Módulo de elasticidade relativo as amostras não envelhecidas versus tempo de envelhecimento. E_0 é o módulo de elasticidade das amostras não envelhecidas.

Tabela 5: Valores das propriedades nanomecânicas em função do tempo de envelhecimento das amostras de polietileno.

Amostra	tempo (h)	câmara	H (Gpa)	E_1 (GPa)	E_2 (GPa)	η_1 (GPa.s)	η_2 (GPa.s)
PEBD	0		0,025	0,41	0,34	8,21	4,57
PEBD	800	QUV	0,080	2,14	0,61	18,40	7,27
PEBD	800	WOM	0,043	0,69	0,35	12,80	4,07
PEBD	1600	WOM	0,078	1,62	0,35	15,66	3,50
PEAD	0		0,063	1,49	0,42	12,53	5,88
PEAD	800	QUV	0,150	4,08	2,38	44,41	22,21
PEAD	800	WOM	0,088	2,32	1,16	52,51	14,64
PEAD	1600	WOM	0,098	2,66	1,11	68,75	14,76

Como pode ser visto na tabela 4 a viscosidade (η_1) do PEAD é 1,5 vezes maior do que do de PEBD. Como as cadeias do PEAD estão mais próximas umas das outras por serem organizadas em cristalitos e por haver um número pequeno de ramificações, a força de interação entre elas é maior, o que dificulta o seu movimento relativo, aumentando a sua viscosidade. Quanto ocorre o envelhecimento dos polímeros, ele fica mais reticulado, o que provoca a ligação de suas cadeias umas com as outras. Desta forma, há um aumento da viscosidade. Como nos PEAD as cadeias estão mais próximas, a ligação é mais fácil e o travamento mais efetivo (em maior escala) do que no PEBD, nos quais as cadeias estão mais distantes e o travamento ocorre em menor escala (Figura 63).

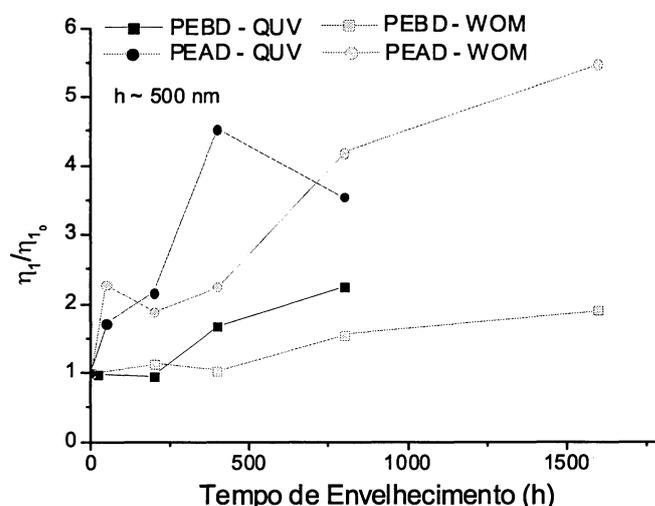


Figura 63: Viscosidade relativa do amortecedor 1 em função do tempo de envelhecimento das amostras de polietileno. η_{10} é a viscosidade das amostras não envelhecidas

Quanto à elasticidade retardada (E_2), a maior variação ocorreu no PEAD com envelhecimento em câmara de QUV e a viscosidade do amortecedor η_2 variou mais nas amostras envelhecidas em câmara de QUV que em WOM.

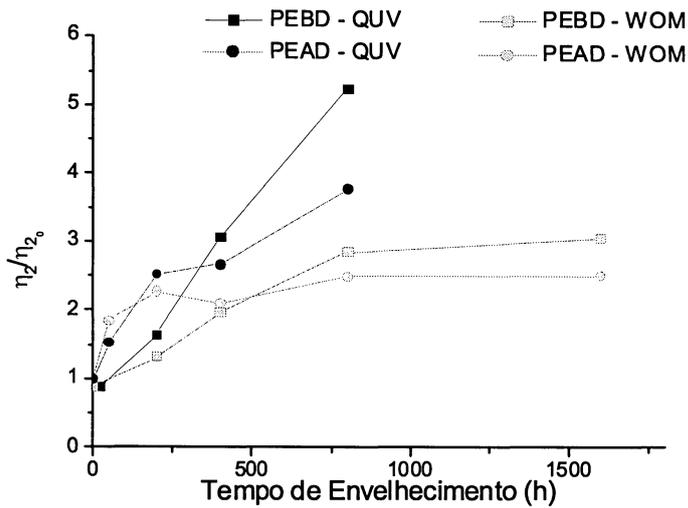


Figura 64: Viscosidade do amortecedor 2 relativa em função do tempo de envelhecimento das amostras de polietileno. η_{2_0} é a viscosidade das amostras não envelhecidas.

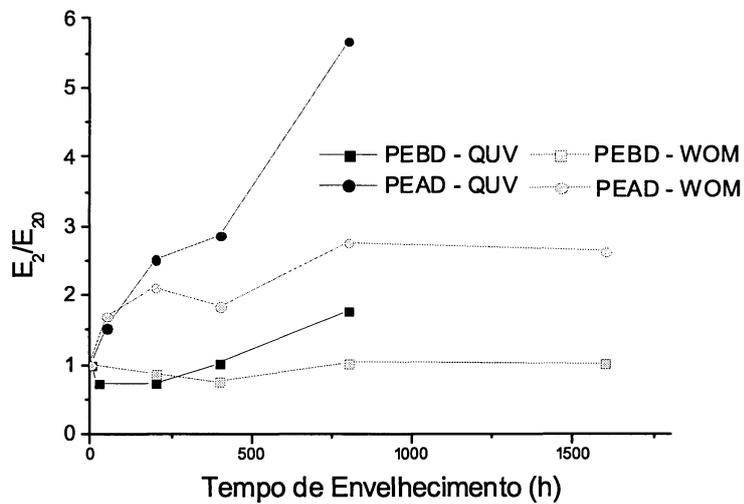


Figura 65: Elasticidade retardada E_2 relativa em função do tempo de envelhecimento das amostras de polietileno. E_{2_0} é o módulo de elasticidade das amostras não envelhecidas.

Os polímeros envelhecidos em câmara de QUV sofreram maior alteração dos parâmetros que os envelhecidos em WOM, pois, como pode ser visto no espectro das respectivas lâmpadas, Figura 10, a intensidade da

lâmpada fluorescente UV nos comprimentos de ondas responsáveis pela quebra da ligação C-H do polietileno é aproximadamente o dobro da intensidade da lâmpada de xenônio para o mesmo comprimento de onda. Desta forma, os polímeros que foram envelhecidos em câmara de QUV sofreram maior degradação que os envelhecidos em WOM. Foi tentado calcular a irradiância absorvida pelas amostras, mas não foi possível devido ao não conhecimento do valor correto das distâncias entre as lâmpadas e as amostras. De maneira simplificada pode-se dizer que a irradiância relacionada com a lâmpada de QUV é o dobro da de WOM.

Supondo-se que todos os fótons com comprimento de onda de 313 nm emitidos pela lâmpada de ultravioleta possam quebrar ligações covalentes C-H dos polietilenos, então uma amostra que esteve 12 horas na câmara QUV teria uma camada alterada de 5 μm , o que não acontece na prática. Assim, pode-se concluir que esta energia está sendo absorvida por outros mecanismos além do da quebra de ligações covalentes.

Os resultados obtidos são um bom indicativo de que o processo de degradação que prevalece no PEBD é de oxidação com conseqüente quebra das cadeias e aumento do grau de cristalinidade, pois ele teve uma maior variação do índice de carbonila. No PEAD o principal processo é a reticulação. Isto se deve ao fato que no PEBD é mais fácil do oxigênio penetrar e se propagar (menor densidade) enquanto que no de alta densidade, como as cadeias estão mais próximas entre si, o travamento causado pela reticulação é mais eficiente.

Na Figura 66 apresentamos uma visualização esquemática dos processos observados. As maiores variações da dureza e do módulo de elasticidade com o envelhecimento ocorreram nas amostras do PEBD. Estas variações estão relacionadas com o aumento da cristalinidade e/ou da reticulação das amostras. A maior variação na viscosidade ocorreu nas amostras de PEAD e está relacionada com uma reticulação mais efetiva do

polímero. A taxa de oxidação está relacionada com o índice de carbonila e sua maior variação ocorreu no PEBD. O PEBD apresentou maior variação no grau de cristalinidade interno que está relacionado com o tratamento térmico que ocorre no interior das câmaras de envelhecimento, pois as amostras são mantidas a uma temperatura maior que 50 °C, enquanto sua Tg é de 100 °C. Assim, há energia suficiente para o crescimento dos esferulitos. Como o PEAD é mais denso, a variação de sua cristalinidade ficou concentrada em sua superfície. Dentro das câmaras de envelhecimento, a radiação provoca a quebra das cadeias, provocando o aparecimento de radicais livres que facilmente se oxidarão, ficando polares e facilitando a cristalização das amostras. Ou então estes radicais causarão a reticulação das cadeias poliméricas.

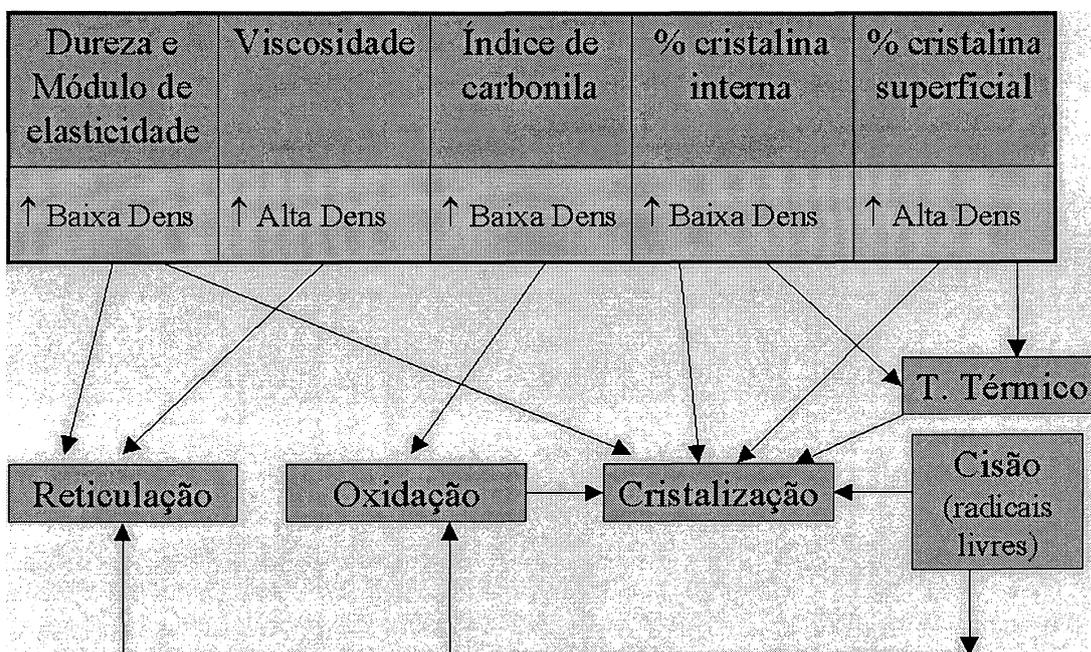


Figura 66: Diagrama dos efeitos do envelhecimento acelerado nas propriedades dos polietilenos

O envelhecimento das amostras de polietilenos em câmara de QUV ou de WOM pode ser dividido em quatro processos: energia, umidade, oxigênio e ciclo térmico (Figura 67). A energia, umidade e o oxigênio provocam o aumento

no módulo de elasticidade, que está relacionado com um aumento das forças intermoleculares e, portanto, com uma diminuição do coeficiente de dilatação térmica (α) das amostras. Este gradiente de α associado com a variação cíclica de temperatura causa o aparecimento de tensões residuais que com a variação da temperatura dentro da câmara provoca a propagação de trincas. Desta forma, tempos maiores de envelhecimento tornam as amostras mais frágeis, isto é, ocorre uma diminuição na sua tenacidade à fratura.

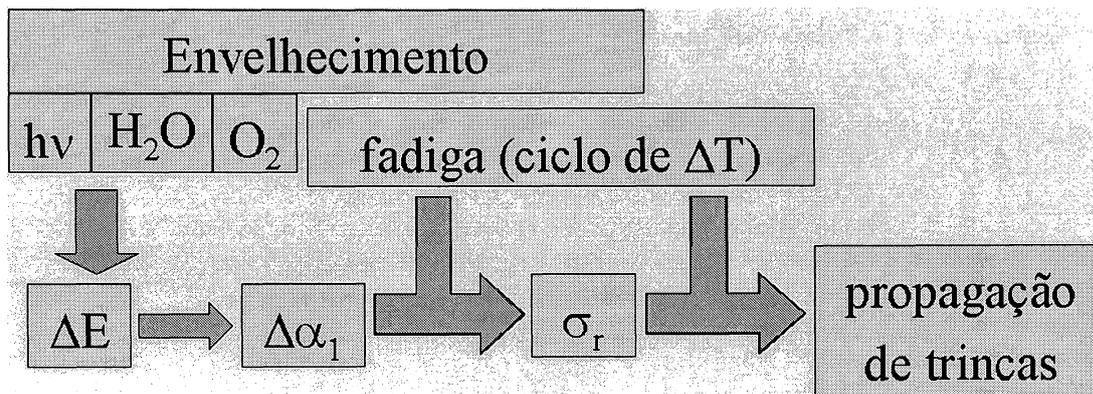


Figura 67: Diagrama do mecanismo de propagação de trincas nos polietilenos envelhecidos

6. CONCLUSÕES

Amostras de polietileno de baixa e de alta densidades foram submetidas a condições de envelhecimento estritamente controlados usando dois regimes de envelhecimento diferentes: WOM, com lâmpada de xenônio, e QUV, com lâmpada de ultravioleta.

O efeito nas propriedades mecânicas foi medido pela técnica de nanoindentação.

Foi observado que os valores de dureza e de módulo de elasticidades aumentaram da superfície para o interior da amostra com o tempo de envelhecimento e que o regime de QUV causa um efeito de degradação mais severo que o WOM, devido a maior irradiância da lâmpada de ultravioleta nas frequências relativas a quebra das ligações C-H do polietileno.

As amostras de polietileno de baixa densidade apresentaram maior aumento percentual nos valores de dureza e de módulo de elasticidade do que as amostras de polietileno de alta densidade. Este resultado foi explicado pela maior variação de volume livre que pode ser causado pela cristalização e pela reticulação que ocorrem nas amostras de PEBD.

O método desenvolvido neste trabalho para a determinação dos parâmetros viscoelásticos usando a técnica de nanoindentação com ponta plana mostrou-se eficiente para descrever o comportamento viscoelástico dos polímeros e para se obter os parâmetros viscoelásticos a partir de ensaio com carga constante. Usando-se este método foi obtido que os polímeros apresentam um comportamento linear para valores de tensão que geram pressões médias da ordem da tensão de escoamento do polímero (um terço de sua dureza). Para cargas onde a pressão média foi maior que a

tensão de escoamento dos polímeros, o comportamento não foi mais linear devido a deformação viscoplástica que ocorreu.

O polietileno de alta densidade apresentou um maior aumento na viscosidade possivelmente devido a menor mobilidade das cadeias resultante da maior aproximação entre elas supondo que a reticulação provoque uma reticulação mais eficiente nestes polímeros quando comparada com o polietileno de baixa densidade.

A análise do grau de cristalinidade das amostras não envelhecidas e envelhecidas em câmara de ultravioleta por 800 horas mostra que:

- o envelhecimento causa um aumento na cristalinidade das amostras;
- o maior aumento ocorre na amostra de PEAD;
- o interior das amostras envelhecidas também apresentam um aumento no grau de cristalinidade. Como a intensidade dos raios ultravioletas que penetram até o interior da amostra é pequena, aproximadamente 0,082 vezes menor do que a que atinge a superfície, este aumento é suposto ser devido ao tratamento térmico que ocorre dentro das câmaras de envelhecimento cuja temperatura interna é mantida 60° C, muito acima da temperatura de transição vítrea dos polietilenos (- 100° C). Portanto, as cadeias tem mobilidade e energia suficientes para se organizarem em cristalitos.

Provavelmente as modificações do módulo de elasticidade com o envelhecimento foram altas o suficiente para promover trincas na superfície dos polietilenos de baixa densidade para tempos de exposição maiores de 400 h, e foi atribuído a uma variação contínua do módulo com a profundidade.

O perfil das propriedades mecânicas ao longo da profundidade segue o mesmo padrão achado para o índice de carbonila, que está relacionado

com a oxidação do polietileno. Isto indica que podem ser correlacionadas perfeitamente as modificações químicas, provocadas pelo envelhecimento, com as propriedades mecânicas resultantes, e que a nanoindentação é uma ferramenta poderosa para caracterizar o perfil de degradação de polímeros envelhecidos.

7. SUGESTÕES FUTURAS

- Analisar o efeito isolado da temperatura, sem radiação, sobre as propriedades mecânicas superficiais dos polietilenos;
- Estudar o efeito de outros tipos de radiação nas propriedades mecânicas superficiais de polímeros (raios gama, raios x, etc);
- Desenvolvimento do método de medida de viscosidade para filmes finos analisando o efeito do substrato;
- Estudar o efeito do envelhecimento nas propriedades nanomecânicas do XLPE.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Meyers, MA, Chawla, KK, Mechanical Behavior of Materials, 1^a. ed, Pretice-Hall, 1998
- [2] Tidjani A and Arnaud R. Polymer, 36 (14), pg. 2841 - 2844, 1995
- [3] Brun, C, Delobelle, P, Fromm, M., Berger, F, Chambaudet, A, Jaffiol, F, Materials Science and Engineering, A315, pg. 63 - 69, 2001
- [4] Dilara, PA, Briassoulis, D, Polymer Testing, v. 17, pg. 549 - 585, 1998
- [5] Brinson, LC, Gates, TS, J. Solids Structures, v. 32 n^o. 6/7, pg. 827 – 846, 1995
- [6] Gulmine, Joseane V., Análise do polietileno submetido ao envelhecimento acelerado. Curitiba, Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos, Universidade Federal do Paraná, 1999.
- [7] Billmeyer, Fred W., Textbook of polymer science, 3rd. ed. -New York : J. Wiley, 1984.
- [8] Das-Gupta, D.K., IEEE Electrical Insulation Magazine, v. 10, n^o. 3, pg. 5 – 15, 1999
- [9] Callister Jr., W. D. , Marek W. Materials Science and Engineering – an introduction. 4th ed. New York : John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- [10] Bunn, C. W., Trans. Faraday Soc., 35, pg. 482, 1939
- [11] Ward, I.M. and Hadley, D.W., An introduction to Mechanical Properties of Solid Polymers, John Wiley & Sons, 1997
- [12] Mark, James E . Physical Properties of Polymers Handbook. New York: AIP Press, pg. 409, 1996.
- [13] Ueki, Marcelo Massayoshi. A influência de aditivos na rigidez dielétrica do Polietileno de Alta Densidade. São Carlos, Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) - Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 1997.

- [14] March, J. *Advanced Organic Chemistry: reactions, mechanisms and structure*. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., pg.1495, 1992.
- [15] Delobelle, P., Guillot, L., Dubois, C., Monney, L., *Polymer Degradation and Stability*, in press, 2002
- [16] Ross, R. Composition, structure and growth of water trees in Polyethylene. *KEMA Scientific and Technical Reports*, v. 8, n^o. 4, pg. 209 - 271, 1990
- [17] Steennis, E. F., Kreuger, F. H. Water treeing in Polyethylene cables - Review. *IEEE - Transactions on Electrical Insulation*, v. EI-25, n^o 5, pg. 989 - 1028, 1990.
- [18] Montanari GC, Simoni L. *IEEE Trans. Elect. Insul*, 28 (5), pg. 775 - 776, 1993.
- [19] Densley RJ, Bartnikas R, Bernstein B. *IEEE Trans. Power Del*, 9 (1), pg. 559 - 571, 1994.
- [20] Edited by Staff of Modern Plastics Magazine. *Plastics Handbook*. New York: McGraw-Hill, Inc., pg. 237, 1994.
- [21] David E, Parpal JL, Crine JP. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 3(2), pg. 248 - 257, 1996
- [22] Khabbaz F, Albertsson AC, Karlsson, S. *Polym Degrad Stab*; 61, pg. 329 - 342, 1998
- [23] Khabbaz F, Albertsson AC, Karlsson S. *Polym Degradation and Stability*; 63, pg. 127 - 138, 1999.
- [24] Lagarón JM, Pastor JM, Kip BJ. *Polymer*; 40, pg. 1629 - 1636, 1999
- [25] Monney L, Belali R, Vebrel J, Dubois C, Chambaudet A. *Polymer Degrad Stab.*; 62, pg. 353 - 359, 1998.
- [26] Sack S, Wagner H, Steger E. *Acta Polymer*; 36, pg. 305 - 310, 1985
- [27] Gupta G, Chiang CP. *ACS Division of Polymeric Materials*; pg. 667 - 671, 1990

- [28] Das-Gupta DK, Cooper DE. Conference Record 1988 IEEE Internat Symp Electr Insulation, Boston, pg. 335 - 338, 1988
- [29] Delor F, Barrois-Oudin N, Duteurtre X, Cardinet C, Lemaire J, Lacoste J. Polym Degrad Stab; 62, pg.395 - 401, 1998
- [30] Gorur RS, Bernstein BS. IEEE Transactions Power Delivery; 13, pg. 316 - 321, 1998
- [31] Gorur RS, Bernstein BS. IEEE Transactions Power Delivery; 13, pg. 323 - 329, 1998
- [32] Han SO, Lee DW, Han OH. Polym Degrad Stab; 63, pg. 237 - 243, 1999
- [33] Horrocks AR, Mwila J, Miraftab M, Liu M, Chohan SS. Polym Degrad Stab; 65, pg. 25 - 36, 1999
- [34] Severini F, Gallo R, Ipsale S, Nisoli E, Pardi M. Polym Degrad Stab; 65, pg. 329 - 335, 1999
- [35] Gugumus F. Polym Degrad Stab; 66, pg. 161 - 172, 1999
- [36] Birtwhistle D, Blackmore P, Krivda A, Cash G, George G. IEEE Trans Dielectr Electr Insul; 6(5), pg. 612 - 619, 1999.
- [37] Shimizu N, Laurent C. IEEE Trans Dielectr Electr Insul; 5(5), pg. 651 - 659, 1998.
- [38] Costa L, Jacobson K, Brunella V, Bracco P. Polymer Testing; 20, pg. 649 - 659., 2001.
- [39] Uhniat M, Kudla S. Polym Degrad Stab; 71, pg. 75 - 82., 2001.
- [40] Allen NS, Edge M, Holdsworth D, Rahman A, Catalina F, Fontan E, Escalona AM, Sibon FF. Polym Degrad Stab; 67, pg. 57 - 67, 2000.
- [41] Haider N, Karlsson S. Polym Degrad Stab; 64, pg. 321 - 328, 1999.
- [42] Kurtz SM, Muratoglu OK, Buchanan F, Currier B, Gsell R, Greer K, Gualtieri G, Johnson R, Schaffner S, Sevo K, Spiegelberg S, Shen FW, Yau SS. Biomaterials; 22, pg. 1731 - 1737, 2001
- [43] Wu Q, Qu B, Xu Y, Wu Q. Polym Degrad Stab; 68, pg. 97 - 102, 2000.

- [44] McLaughlin WL, Silverman J, Al-Sheikhly M, Chappas WJ, Zhan-Jun L, Miller A, Batsberg-Pedersen W. *Radiat Phys Chem*; 56, pg. 503 - 508, 1999.
- [45] Ciuprina F, Teissèdre G, Filippini JC. *Polymer*; 42, pg. 7841 - 7846, 2001.
- [46] Lee AW, Santerre JP, Boynton E. *Biomaterials*; 21, pg. 851 - 861, 2000.
- [47] Suarez JCM, Monteiro EEC and Mano EB. *Polymer Degradation and Stability*, 75, pg. 143 - 151, 2002.
- [48] Gulmine JV, Janissek PR, Heise HM, Akcelrud L. *Polymer Degradation and Stability* (in press).
- [49] Van Vlack, Hall, L., *Princípios de ciência e tecnologia dos materiais*, 7.ed.-Rio de Janeiro: Campus, 1984.
- [50] American Standards for Testing and Materials. *Standard Test Method for Rubber Property - Durometer Hardness*¹, ASTM D2240. Easton, 1991
- [51] Oliver WC, Pharr GM. *J. Mater. Res.*, 7 (6), pg. 1564 - 1580, 1992.
- [52] Doerner MF, Nix WD. *J. Mater. Res.*, 1, pg. 601 - 609, 1986.
- [53] Kawa, Orestes, *Aplicação da técnica da nanoindentação no estudo de propriedades mecânicas superficiais de polímeros*, Curitiba – Dissertação – Curso de Pós- Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná, 1999.
- [54] Baker SP. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier Science Ltd., pg. 5908 - 5916, 2001.
- [55] Flores A, Baltá Calleja FJ, *Philosophical Magazine A*, 78(6), pg. 1283 - 1297, 1998.
- [56] Beake BD, Leggett GJ. *Polymer*, 43, pg. 319 - 327, 2002.
- [57] Klapperich, C, Komvopoulos, K, *Journal of Tribology*, v. 123, pg. 624 – 631, 2001
- [58] Ngan, AHW, Tang, B, *J. Mater. Res.*, v. 17, nº.10, pg. 2604 – 2610, 2002

- [59] Strojny, A, Gerberich, W.W, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., v. 522, pg.159 – 164, 1998
- [60] Grau, P, Meinhard, H, Mosch, S, Mat. Res. Soc. Proc., v. 522, pg. 153 – 158, 1998
- [61] Yoder, K.B, Ahuja, S., Dihn, K.T, Crowson, D.A, Corcoran, S.G, Cheng, L, Gerberich, W.W, Mat. Res. Soc. Proc., v. 522, p. 153 – 158, 1998
- [62] Cheng, L, Scriven, LE, Gerberich, W.W, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., v. 522, p.193 – 198, 1998
- [63] Fischer, Anthony C., Cripps, Introduction to Contact Mechanics (Mechanical Engineering Series (Berlin, Germany).) Publisher: Springer Verlag, 1st edition, 2000
- [64] Schelin, AB, Propriedades Mecânicas de Polímeros Determinadas por Nanoindentação, n. 0008, X EVINCI - UFPR, Curitiba, 2002
- [65] American Standards For Testing And Materials. Standard Practice for Operating Light-Exposure Apparatus (Xenon-Arc Type) with and without Water for Exposure of Nonmetallic Materials, ASTM G26. Easton, 1994
- [66] American Standards For Testing And Materials. Standard Practice for Operating Light- and Water-Exposure Apparatus (Fluorescent UV-Condensation Type) for Exposure of Nonmetallic Materials, ASTM G53. Easton, 1996.
- [67] Tabor, D, The Hardness of Metals, Clarendon, Oxford, U.K., 1951
- [68] Guinier, Andre, A estrutura da materia: do ceu azul ao material plástico, São Paulo: Edit. da Univ. de Sao Paulo, 1996
- [69] Cullity, BD, Elements of X-Ray Diffraction, 2nd ed, Addison-Wesley Publishing Company, 1978
- [70] Nielsen, L.E. and Landel, R.F.: Mechanical Properties of Polymers and Composites, Marcel Dekker, Inc. 2nd edition, 1994
- [71] David E, Parpal JL, Crine JP. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 3(2), pg. 248 - 257, 1996

[72] Amin, A, KAMAL, M. R, Jordan, A, "Developing of Long Life Multilayer Polyethylene Films for Agricultural Purposes", Final Report, <http://www.idrc.ca/library/document/052258/>, 1990.

9. TRABALHOS PUBLICADOS E APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Tavares, Andreia C., Gulmine, Joseane V., Akcelrud, Leni, Lepiensi, Carlos M., "The effect of accelerated aging on the surface mechanical properties of polyethylene" 16 jul 2002; aceito 05 fev 2003 pelo Journal 'Polymer Degradation and Stability'.

6º. Congresso Brasileiro de Polímeros – IX International Macromolecular Colloquium, "Utilização de Nanoindentação na Determinação de Propriedades Mecânicas de Polímeros", Gramado/RS - 2001

XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, "Análise dos Efeitos do Envelhecimento nas Propriedades Mecânicas Superficiais do Polietileno de Baixa Densidade", Caxambu/MG – 2002

I Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – SBPMat, "Effect of Aging in the Surface Mechanical Properties of High Density Polyethylene", Rio de Janeiro/RJ - 2002